

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID



ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química

INGENIERÍA INDUSTRIAL

PROYECTO FIN DE CARRERA

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
MEZCLAS DE POLIPROPILENO Y CERA
PARAFINA PARA SU APLICACIÓN EN
MATERIALES DE CAMBIO DE FASE**

Autor:

GUILLERMO SERRANO MARTÍN

Tutores:

MARÍA EUGENIA SOTOMAYOR LOZANO

BELÉN LEVENFELD LAREDO

Agradecimientos:

A mi familia, por ayudarme todo este tiempo a ver que con paciencia y trabajo las cosas, por muy difíciles que sean, acaban saliendo adelante.

A mis amigos, que con ellos pude comprobar cómo las cosas no son siempre tan negras como uno a veces las pinta. Sin duda, echaré mucho de menos el “Correo (1)” y todo lo relacionado con ello. Sabéis de sobra que diciendo cien veces que suspendes seguro la nota sube 3 puntos de media.

Del primer día al último, agradezco la ayuda de mis tutoras del proyecto, Mariu y Belén, por estar conmigo durante todo el tiempo: cuando todo salía bien y también cuando las cosas salían un poco raras.

A la Universidad Carlos III, por todos estos años vinculado a ella. Fue una época bonita de mi vida que no creo que olvide.

He de agradecer al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química la realización completa de este proyecto permitiéndome hacer uso de los laboratorios y compartir trabajo con su personal docente.

Una mención especial a la empresa Repsol ® por suministrar al laboratorio cera parafina de forma totalmente gratuita para la realización del proyecto.

ÍNDICE:

| | |
|--|-----------|
| Capítulo 1- Introducción: | 7 |
| Capítulo 2- Objetivos: | 29 |
| Capítulo 3- Abstract: | 31 |
| Capítulo 4- Materiales y métodos: | 33 |
| 4.1- Materiales: | 33 |
| 4.1.1- Polipropileno (PP): | 33 |
| 4.1.2- Cera parafina: | 35 |
| 4.2- Métodos: | 39 |
| 4.2.1- Extrusora de doble husillo: | 39 |
| 4.2.2- Medida de la densidad: | 41 |
| 4.2.3- Calorimetría diferencial de barrido: | 42 |
| 4.2.4- Análisis termogravimétrico: | 44 |
| 4.2.5- Reología: | 45 |
| 4.2.6- Prensa de platos calientes: | 47 |
| 4.2.7- Análisis térmico dinamomecánico: | 50 |
| 4.2.8- Ensayo de tracción: | 52 |
| Capítulo 5- Resultados: | 55 |
| 5.1- Densidad: | 55 |
| 5.2- Calorimetría diferencial de barrido: | 59 |
| 5.3- Análisis termogravimétrico: | 68 |
| 5.4- Análisis dinamomecánico: | 74 |
| 5.5- Reología: | 79 |
| 5.6- Ensayo de tracción: | 86 |
| Capítulo 6- Conclusiones: | 91 |
| Capítulo 7- Bibliografía: | 93 |

Capítulo 1- Introducción:

Existen multitud de productos de consumo habituales que, gracias a que están fabricados con algún tipo de polímero, se han podido obtener de forma masiva disminuyendo así su precio y consiguiendo dar acceso a estos productos a un mayor abanico de la sociedad. Dichos productos abarcan campos de la técnica tan diversos como la ingeniería eléctrica, automotriz, química, electrónica, médica, textil, etc. Los polímeros se pueden obtener directamente con una amplísima gama de composiciones químicas y estructuras moleculares; esto ha propiciado que existan polímeros con propiedades muy ajustadas a los requerimientos que cada aplicación precisa para su posterior puesta en servicio.

Cuando se empezó a tratar los materiales poliméricos, éstos sólo podían ser obtenidos de forma natural procedentes de animales y plantas y, por tanto, sólo se podrían satisfacer las necesidades cubiertas por ellos. El desarrollo industrial de los materiales poliméricos comenzó en el siglo XIX y fue, como muchos otros descubrimientos e inventos importantes, de forma casual. Sin embargo, fue a partir de la Segunda Guerra Mundial cuando se revolucionó el mundo de los polímeros con la llegada de polímeros sintéticos. Las propiedades conseguidas con estos polímeros eran superiores y muy específicas si los comparamos con los polímeros naturales y su precio es altamente más barato.

De este modo, se ha pretendido a lo largo de mucho tiempo mejorar las propiedades de los polímeros mezclándolos con otros polímeros o bien con algún otro tipo de compuesto. Siempre que se hacen estas mezclas se debe observar cuál es el comportamiento que ofrece el polímero modificado ante diversas propiedades o ensayos adecuados a su posterior utilización o puesta en servicio. Así se puede determinar si la mezcla es adecuada para dicho polímero teniendo en cuenta su posterior aplicación y en qué proporción sería adecuado mezclarlo.

A continuación se presenta una descripción general de los aspectos teóricos fundamentales de todo lo que puede tener relación con el tema objeto de estudio, así

como una visión global sobre aquellos trabajos de investigación de actualidad relacionados con el procesado y obtención de materiales de cambio de fase.

Un material de cambio de fase (PCM: *Phase Change Material*) es una sustancia que se caracteriza por tener un alto valor del calor de fusión. De este modo, cuando se funde o se solidifica a una temperatura dada es capaz de absorber grandes cantidades de energía para llevar a cabo este cambio de fase [1].

Se diferencian de los materiales SHS (*Sensible Heat Storage*) en que estos últimos no almacenan calor mediante un cambio de fase sino que lo hacen mediante calor sensible (encargado de subir la temperatura de un material sin llegar a producir cambio de fase).

A nivel general, se habla de los materiales TEM (*Thermal Energy Storage*) como los materiales capaces de almacenar energía en grandes cantidades entre los que se incluyen los PCM y los SHS entre otros. Las características más importantes que debe tener cualquier material TEM deben ser las siguientes: atendiendo a propiedades térmicas deben ser capaces de dar grandes cambios de entalpía cerca de la temperatura de uso y deben poseer altas conductividades térmicas en estado sólido y líquido. Sus propiedades físicas deben ser su alta densidad, su baja necesidad de subenfriamiento y su baja variación de la densidad conforme varía la temperatura o la fase en la que se encuentren. Por último, deben ser químicamente estables y compatibles con el material que los contiene además de no ser inflamables, ni tóxicos, ni generadores de contaminantes.

Los PCM se pueden clasificar en función de la forma en que tenga lugar el cambio de fase, así como en función de su estructura. A continuación se detallan algunas características generales en ambos casos.

- Clasificación en función del cambio de fase:

Los materiales de cambio de fase pueden ser clasificados en cuatro grandes grupos en función de los cambios de fase que implique su funcionamiento:

1. Sólido – Sólido: son, por norma general, muy lentos y tienen un valor de calor implicado en la transformación bastante bajo comparado con las “sólido-líquido”.
2. Sólido – Líquido: es el único tipo de PCM que es útil o viable a nivel práctico.
3. Sólido – Gas.
4. Líquido – Gas: no son prácticos para su uso debido a los grandes volúmenes y altas presiones necesarias para almacenar los materiales cuando están en fase gaseosa a pesar de tener una cantidad de calor implicada en la transformación mayor que los “sólido-líquido”.

Realmente, los PCM sólido-líquido se comportan inicialmente como materiales SHS debido a que van aumentando su temperatura a medida que van absorbiendo calor. Pero, se diferencian de estos últimos en que los PCM sólido-líquido son capaces de absorber grandes cantidades de calor a temperatura constante mientras realizan su cambio de fase una vez que llegan a la temperatura adecuada para ello.

Si la temperatura ambiente disminuyese, el PCM en estado líquido sería capaz de evacuar su calor latente de cambio de fase para pasar a estado sólido de nuevo. Multitud de PCM son adecuados para temperaturas que fluctúan en un rango desde -5°C hasta 190°C siendo muy efectivos en el rango de temperaturas del confort humano que va de 20°C a 30°C . Los PCM son capaces de almacenar entre 5 y 14 veces más calor por unidad de volumen que otros materiales como el agua y productos de albañilería [2].

- Clasificación en función de la estructura química:

1. PCM orgánicos

Sus dos compuestos más conocidos son:

Parafinas: C_nH_{2n+2}

Las ceras parafinas son unos sólidos cerosos, inodoros e insaboros. Su color es blanco o ligeramente amarillento. Es un derivado que se obtiene en el refinado del petróleo. Está formado por cadenas hidrocarbonadas de longitud corta con pocas ramificaciones.

En química, el nombre de parafina se asocia a los hidrocarburos alcanos con la fórmula general C_nH_{2n+2} siendo “n” el número de átomos de carbono. Para que se consideren parafinas el número de átomos de carbono debe estar comprendido entre 20 y 40.

La parafina suele destacar por su falta de reactividad (es bastante estable) debido a que son moléculas no polares carentes de grupos funcionales.

La cera parafina es un excelente material para almacenar calor (material de cambio de fase) debido a su alto calor latente de fusión.

Entre las propiedades de la parafina podemos citar su punto de fusión, que varía entre 47°C y 64°C y su peso molecular que varía entre 350-420 g/mol. Inflama con facilidad y no reacciona ante la presencia de agentes químicos. Aunque, posiblemente, las propiedades más importantes son las que hacen referencia a su capacidad para almacenar calor: tiene una capacidad calorífica de 2,14-2,19 J/gk y un calor latente de fusión muy alto de 200-220 J/g.

La principal aplicación de la cera parafina es la de cualquier otro material de cambio de fase: almacenamiento de grandes cantidades de energía térmica durante su proceso de fusión y, por lo tanto, a una temperatura constante.

Además, la cera parafina de forma específica tiene otros usos tales como la fabricación de velas y la capacidad para sellar tanto para papel como para productos alimenticios. Por otro lado, se puede emplear como aislante en conductores eléctricos.

Se puede añadir algún tipo de ramificación a la cadena de la cera parafina existente para aplicaciones industriales por medio de aditivos como polietileno, cera microcristalina o copolímeros EVA. Al realizar esta modificación se obtiene una estructura cristalina más pequeña, mayor viscosidad y unas propiedades funcionales modificadas.

De este modo, la cera parafina se puede utilizar para el proceso de moldeo “a la cera perdida” ya que no resulta tan frágil y no se corre el riesgo de romper el molde mientras se realiza el proceso de moldeo.

Ácidos grasos: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$.

Los ácidos grasos poseen una cadena alifática larga de más de doce carbonos. Su forma general responde a la fórmula general: $\text{R} - \text{COOH}$; donde el radical R es una cadena alquílica larga. Estos ácidos son biosintetizados a partir de acetato (CH_3COO^-) por ello la mayoría de ellos poseen un número par de átomos de carbono (al igual que el acetato que tiene dos átomos de carbono).

En función de la estructura de su cadena alquílica existen dos tipos de ácidos grasos [3]. Por un lado, tenemos los ácidos grasos saturados y por otro los insaturados. Los saturados son aquéllos que poseen únicamente enlaces simples entre átomos de carbono. Son típicos de las grasas animales y están en estado sólido a temperatura ambiente. Por otro lado, los ácidos grasos insaturados tienen enlaces dobles en su cadena. Se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. En cuanto al número de enlaces dobles pueden ser monoinsaturado, si posee sólo uno, o polisaturado si posee varios.

Las ventajas principales de los PCM orgánicos son su gran capacidad para solidificar sin someterlos a unas temperaturas demasiado bajas y su estabilidad química. Además, como ocurre de forma general con los PCM, tienen un alto calor latente de fusión (aunque menos que los inorgánicos). Son menos corrosivos que los inorgánicos. En cuanto a su uso a nivel industrial, diremos que son adecuados para ser usados en construcción porque son compatibles con los materiales usados en esta industria además de ser no reactivos y reciclables.

Si atendemos a los inconvenientes podremos hablar de su inflamabilidad (se podría mejorar este aspecto con un adecuado envasado) y su baja conductividad térmica en estado sólido.

2. PCM inorgánicos

Dentro de esta clasificación, el compuesto más conocido son las “sales hidratadas”. Su fórmula química es: M_nH_2O ; siendo M_n una sal cualquiera capaz de ser hidratada.

Una sal hidratada (también conocido como “hidrato”) es una combinación de un compuesto con una o varias moléculas de agua. Tenemos una red cúbica y en su interior alguna molécula de agua. Dependiendo del número de moléculas de agua que contenga hablamos de sal “dihidratada”, “trihidratada”, “tetrahidratada”, etc. Cuando esta sal se calienta se eliminan las moléculas de agua produciéndose un cambio importante en la sustancia. Dos ejemplos de sales hidratadas son $CuSO_4 \cdot XH_2O$ y $CaCl_2 \cdot XH_2O$, donde la letra “X” indica el número de moléculas de agua que contiene el compuesto.

Las ventajas principales de estos PCM son su alto calor latente de fusión y su alta capacidad para almacenarlo por unidad volumétrica. Además, al contrario que los anteriores, posee una conductividad térmica elevada. Por otro lado, es un material muy disponible y económico.

Si hablamos de sus desventajas podemos citar las grandes dilataciones térmicas que sufren estos materiales. Además, a la hora de solidificar se necesita una extracción muy alta de calor (*undercooling*). Sufren bastante más corrosión que los orgánicos.

3. PCM eutécticos

Un material eutéctico es un material compuesto por dos componentes cuyo punto de fusión o de vaporización es menor al que tiene cada uno de sus componentes por separado (cabe destacar que el punto de fusión de una mezcla de varios sólidos, depende de las proporciones de sus componentes). Además, tiene la capacidad de que todos sus componentes cristalizan a la vez a esta temperatura.

Esto ocurre en mezclas muy estables en estado líquido pero que sus componentes son insolubles en estado sólido. En la Figura 1, el punto E es un punto eutéctico ya que, a esa proporción exacta de componente alfa y beta, la temperatura de fusión es menor que la que tendría cualquiera de sus componentes en estado puro y es la mínima para cualquier otra proporción de dichos componentes [4].

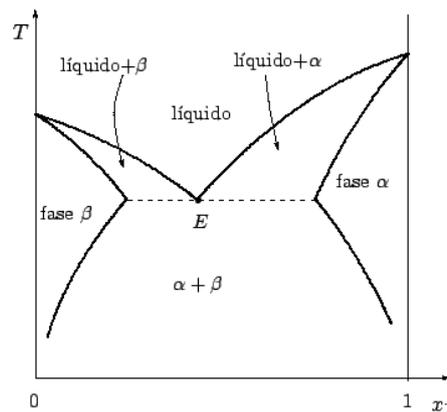


Figura 1. Eutéctico con fases α y β .

Los materiales de cambio de fase tendrían grandes ventajas al ser eutécticos debido a que alcanzarían con mayor rapidez la temperatura de fusión y, de este modo, se

mantendrían antes a una temperatura constante mientras realizan su cambio de fase absorbiendo durante este tiempo una gran cantidad de calor.

Los materiales de cambio de fase eutécticos tienen como ventajas una capacidad volumétrica de almacenamiento térmico algo superior a los compuestos orgánicos así como un punto de fusión bastante definido (asemejándose a una sustancia pura).

Por otro lado, su principal desventaja radica en que se desconocen sus propiedades debido a su poco tiempo de uso a nivel industrial.

4. PCM higroscópicos

Se denominan materiales higroscópicos a aquéllos capaces de absorber y liberar agua del ambiente que le rodea ya sea en estado líquido o en estado vapor.

El calor implicado en estos procesos es muy pequeño pero, si la cantidad de agua que se pone en juego es lo suficientemente grande, podemos estar hablando de cambios de temperatura importantes.

Por último, existen unos PCM de muy reciente estudio denominados MCPAM (*Phase change materials made up of molecular alloys*). Es una mezcla con una base de alcanos que tienen la enorme ventaja de poseer una temperatura de cambio de fase ajustable dependiendo de su composición exacta. Esto le otorga grandes capacidades de almacenamiento y transferencia de calor en acumuladores e intercambiadores de calor ajustando el valor de la temperatura de cambio de fase para mejorar el gradiente térmico y, por tanto, la transferencia hacia el material a calentar. Ciñiéndonos a nuestro proyecto, con parafinas y alcanos podemos variar el número de átomos de carbono o la estructura molecular de la mezcla y así modificar la temperatura de cambio de fase dentro de unos rangos determinados.

Posteriormente se detallan las propiedades que han de poseer aquellos materiales que se desarrollen para su posterior aplicación como materiales de cambio de fase:

Sus propiedades generales han de ser su alto calor específico (para poder almacenar gran cantidad de energía en la menor cantidad de masa posible) y su alta conductividad (para que absorba la mayor cantidad de calor posible). Por otro lado, también interesa una alta densidad para ser capaz de albergar más masa en cada unidad de volumen y, con ello, más cantidad de energía térmica. Por último, se prefiere que sean de bajo coste y de alta disponibilidad.

Si atendemos a sus propiedades químicas podemos citar que se desea un material lo menos reactivo posible, es decir, con una gran estabilidad química, que no sea ni tóxico, ni inflamable, ni explosivo; que no sufra fatiga o degradación tras varios procesos y que no se corra.

Uno de los principales problemas que sufren los PCM es su falta de estabilidad a largo plazo lo que los hace a menudo no adecuados para usos industriales de gran responsabilidad. Esta mala estabilidad es debida a dos factores importantes: el primero de ellos es el hecho de que el material sufra fatiga térmica tras varios ciclos de calentamiento y enfriamiento. El segundo problema es debido a la corrosión entre el PCM y el material que lo contiene debido a que el PCM va a sufrir continuos cambio de fase y ciclos de calentamiento y enfriamiento, hecho que lo hace más propenso a la corrosión.

En cuanto a las formas de procesado de este tipo de materiales se ha encontrado que la encapsulación de los mismos para mantener su forma es la más ampliamente utilizada.

Todas las sales que contienen algún PCM deben estar encapsuladas para evitar una evaporación o absorción de agua cuando se encuentran expuestas al medio ambiente. El material con el que se hace la encapsulación debe ser un gran conductor del calor debido a que se quiere que el PCM absorba o emita calor (la cápsula sólo es útil para que no esté el PCM en contacto con el medio). Además, la cubierta debe ser lo suficientemente fuerte como para que pueda soportar los cambios de volumen del material que contienen (debido a cambios en la temperatura) así como los cambios de

fase. Debe ser resistente a la corrosión y evitar fugas. Pueden permitir un intercambio de fluidos (sobre todo de agua) para que el material no se seque o, en el caso de materiales higroscópicos, para que puedan perder parte del agua.

El material utilizado para contener a los PCM tiene que tener una altísima capacidad de resistencia a la fatiga térmica debido a que va a sufrir ciclos continuos de calentamiento/enfriamiento además de ser de un material no reactivo frente al PCM y que no sufran corrosión ni pérdidas de propiedades.

Los materiales típicos de las cápsulas pueden ser el acero inoxidable, las poliolefinas y el polipropileno ya que son compatibles con la mayoría de los PCM.

A continuación se detallan los distintos tipos de encapsulación posible de los PCM en función del tamaño de la cápsula y cubierta y, por tanto, de la cantidad de PCM que contiene cada unidad [5]:

- **Macroencapsulación:**

La macroencapsulación consiste en introducir el material de cambio de fase en una cápsula o cubierta incluyendo en cada unidad gran cantidad de material. Esto en un principio parecía lo más factible desde el punto de vista económico debido a que se necesitaban menos unidades de cápsulas y menos operaciones de relleno.

En cambio, su desarrollo acabó fallando debido a la pobre conductividad térmica de la mayoría de los PCM. Esto provocaba que el material solidificara primero en las paredes de las cápsulas y originase una todavía peor transferencia de calor.

- **Microencapsulación**

La microencapsulación consiste en introducir el material de cambio de fase en una cápsula de pequeño tamaño. En cada unidad, por tanto, se introduce poca cantidad de material. Esta forma de realizar la encapsulación no presentó el problema de la macroencapsulación previa y permitió que los PCM fueran usados en multitud de aplicaciones. En cambio, tiene la desventaja de un mayor gasto económico debido a que vamos a necesitar gran cantidad de cápsulas con sus consiguientes procesos de relleno.

- **Encapsulación molecular**

Esta tecnología ha sido desarrollada por Dupont de Nemours. Permite albergar una gran cantidad de PCM en un polímero. Esto permite una grandísima capacidad de almacenamiento térmico por unidad de área o de volumen. Además, al contrario que el macro y micro encapsulamiento, no se derrama el PCM cuando se corta el material.

El uso de los PCM a nivel industrial engloba la resolución de problemas generados en tres asuntos fundamentales: el primero de ellos es el suministro de energía segura en lugares como hospitales y centros de mando con equipamiento informático. Normalmente, esta seguridad para no tener un corte de suministro se realizaba con equipamiento adicional generando con ello un alto coste. Ahora, estos PCM pueden reducir estos equipos adicionales. El segundo aspecto a tener en cuenta es la discordancia entre producción energética y consumo por parte del usuario sobre todo cuando hablamos de energías renovables (típicamente la energía solar) y de cogeneración. Los PCM pueden almacenar esta energía térmica creada durante la producción y expulsarla cuando exista una demanda de la misma. Por último, el tercer aspecto importante hace referencia a la inercia térmica y a la protección térmica que es donde los PCM están teniendo una mayor penetración en el mercado.

Las principales aplicaciones de los mismos de forma específica sería, por ejemplo, el gran uso en ciertas plantas solares de producción energética y en climatización de edificios. También se usa en la industria alimentaria para refrigerar ciertos alimentos y sobre todo para conseguir mantenerlos en un rango de temperaturas adecuado usando la alta capacidad de almacenamiento térmico de los PCM; en la industria textil como parte de ciertas prendas de vestir de protección térmica. Además, tienen aplicación en hospitales y clínicas para refrigerar quirófanos o transportar sangre y órganos sin cambios bruscos de temperatura. Por último, también son utilizados para proteger ciertos componentes electrónicos que acabarían fallando o reduciendo su vida útil debido a constantes cambios bruscos de temperatura o a que alcanzan temperaturas demasiado altas.

Dentro de estas aplicaciones podríamos destacar algunas de ellas como las más desarrolladas en la actualidad y de las que se ha encontrado mayor información:

- **PCM aplicados a la construcción [6]:**

Los PCM se utilizan en la construcción como un modo de almacenamiento energético. Esta acumulación de energía está asociada al hecho de que los PCM tienen una gran capacidad calorífica y pueden almacenar, por tanto, grandes cantidades de calor por unidad de volumen.

Lo más usual hoy en día es utilizar los PCM en construcción en los cerramientos exteriores (típicamente en las paredes). Durante el día, el PCM es capaz de absorber el calor que le viene del exterior y que fluye a través de la pared (calor debido a la temperatura exterior o la radiación solar). Gracias a este calor acumulado, durante la noche será capaz de liberarlo y así mantendrá la temperatura interior del edificio más alta.

Análogamente, existe el llamado “*free-cooling*” muy utilizado en aplicaciones de climatización. Durante la noche, se consigue enfriar los PCM manteniéndolos en contacto con el ambiente exterior. De este modo, enfriarán la vivienda al día siguiente durante las horas más calurosas del día.

La tendencia actual de construir viviendas de bajo peso para abaratar costes hace que estén poco protegidas térmicamente del exterior y sufran grandes fluctuaciones de temperatura y, de este modo, requieran grandes demandas de calefacción y refrigeración.

Como se puede observar en la Figura 2 existe una capa de PCM cercana al cerramiento exterior capaz de absorber calor durante el día. De este modo, no permitirá sobrecalentar la vivienda durante el día cuando la temperatura exterior es más alta. Llegada la noche, el PCM suelta el calor hacia el exterior que se encuentra a menor temperatura impidiendo el enfriamiento de la vivienda.

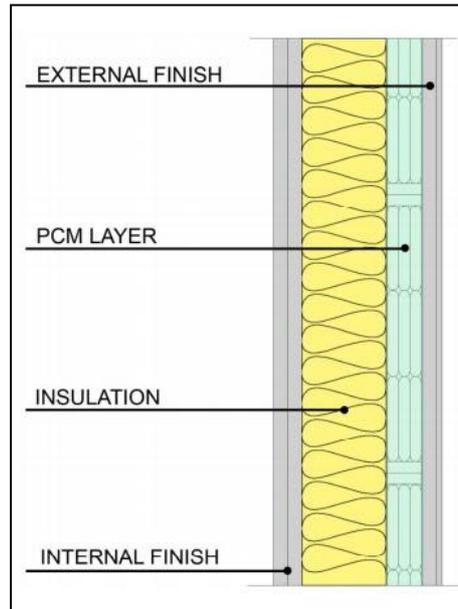


Figura 2. Esquema de una vivienda con una capa exterior de PCM en sus cerramientos

De este modo, el uso de los PCM en construcción va a permitir un ahorro energético en calefacción de edificios así como un desfase de cargas de producción y aprovechamiento de tarifas eléctricas.

Debido a la alta capacidad calorífica de los PCM, este tipo de configuración de los muros de un edificio es posible. Si tuviese menos capacidad calorífica necesitaría más volumen para almacenar la misma cantidad de energía y, en consecuencia, los cerramientos del edificio serían de un grosor demasiado grande y, por tanto, sería una tecnología no útil debido a su alto precio.

Quizás, uno de los grandes problemas de este tipo de configuración radica en el hecho de que los PCM son materiales bastante inflamables. Debido a ello se ha estudiado la posibilidad de construir los cerramientos de las viviendas que contienen PCM con distintos aditivos (componentes orgánicos halogenados) que disminuyen dicha inflamabilidad.

Por último, destacaremos otra aplicación importante de los PCM en la construcción. Para conseguir disminuir la radiación solar en las viviendas se ha estudiado la posibilidad de utilizar ventanas con “cortinas de PCM”. Se fabricarían ventanas con doble capa y un hueco entre ambas capas que podría ser rellenado con un PCM (existiendo una salida de aire en su parte más alta). De este modo, dicha ventana conseguiría almacenar calor durante el día y hacer que durante la noche la temperatura interna no disminuya.

A. Oliver [7], en su tesis doctoral, da un dato importante para hacernos una idea de la importancia de los PCM: “Un elemento constructivo derivado del yeso que, incorporando un 44,5% en peso de material de cambio de fase, es capaz de almacenar en 1,5 cm de espesor, 5 veces la energía térmica de una placa de yeso laminado con el mismo espesor, y la misma cantidad que una fábrica de medio pie de ladrillo, en el rango de temperaturas próxima a la de confort”.

- **PCM aplicados a los tejidos para prendas de vestir [8]:**

Si tenemos un tejido normal de una prenda de vestir como puede ser lana o algodón, cuando la temperatura exterior es alta el material absorbe calor aumentando su temperatura (aproximadamente absorbe un kilojulio por cada kilogramo aumentando un grado centígrado su temperatura). De este modo, la temperatura del tejido y la del ambiente circundante tienden a igualarse en un corto periodo de tiempo y, por lo tanto, acabará por absorber una pequeña cantidad de calor.

Si en lugar de fabricar nuestras prendas de vestir con un material convencional lo hacemos con un PCM la cantidad de calor absorbida es mucho mayor. Se debe tener en cuenta que el PCM es capaz de absorber gran cantidad de energía a la vez que se está produciendo su proceso de fusión y no va a igualar su temperatura con la del ambiente debido a que durante este cambio de fase la temperatura se mantiene constante. Como dato podemos decir que una parafina absorbe del orden de 200 kilojulios por cada kilogramo en un proceso de fusión. De este modo, si un textil quisiera absorber la misma cantidad de energía debería aumentar su temperatura en 200°C.

Estos datos hacen de los PCM grandes climatizadores para prendas de vestir debido a que son capaces de almacenar grandes cantidades de energía sin aumentos de temperaturas como debería ocurrir si queremos dicha cantidad de energía en un textil convencional.

En este caso, la parafina puede ser utilizada tanto en estado sólido como líquido. El gran problema de que dicha parafina se encuentre en estado líquido es su posible disolución. Para evitarlo se realiza un proceso de microencapsulamiento (ver Figura 3). Esto es aplicable a fibras acrílicas y espumas de poliuretano.

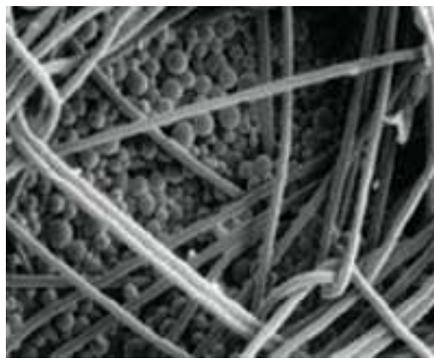


Figura 3. Fibras y PCM en un tejido.

- **PCM aplicados al uso de motores o máquinas hidráulicas:**

Los motores o diversa maquinaria hidráulica comienzan a funcionar desde bajas temperaturas ocasionando altos consumos de combustible, grandes emisiones de contaminantes y un gran deterioro de las mismas. De este modo, varias empresas están desarrollando métodos de almacenamiento de calor latente para motores de automóviles. De este modo, durante el funcionamiento del motor se consigue calentar el PCM que ha sido incluido dentro del vehículo debido a las altas temperaturas que éste alcanza. Dicha energía se mantiene almacenada hasta un nuevo arranque del motor y se usará para precalentar tanto el combustible como el motor y hacer más seguro y eficiente el arranque del motor y alargar su vida útil.

- **PCM aplicados a la energía solar:**

Las grandes desventajas de utilizar PCM para el almacenamiento de energía en instalaciones solares frente al uso del agua radica en el alto precio de los primeros. Además, a bajas temperaturas (típicamente de 50 a 100°C que es el rango de temperaturas donde se mueve la energía solar) no ofrecen una gran mejora en el almacenamiento térmico. Por otro lado, los PCM tienen como ventaja frente al agua que no se corroen con facilidad y su estabilidad química.

Sin embargo, se está estudiando la posibilidad de incluir PCM en la parte más alta de un tanque estratificado de agua (típicamente utilizado en energía solar térmica). De este modo, se mejorará el almacenamiento térmico con una mejor estratificación y rendimiento de la instalación.

En la actualidad se hacen mezclas entre parafinas y distintas poliolefinas para su aplicación en el campo de los materiales de cambio de fase ya que es una tecnología en desarrollo que podría permitir un considerable ahorro energético. En primer lugar, se ha de mencionar el trabajo realizado por Molefi *et al.*, llamado “*Comparison of LDPE, LLDPE and HDPE as matrices for phase change materials based on a soft Fischer–Tropsch paraffin wax*” [9]. En este estudio se utilizó un PCM tal como una cera de parafina blanda. Se observó la influencia que tiene el contenido de cera en las propiedades térmicas y de resistencia a tracción en las mezclas con polietileno. En general se pudo demostrar que la presencia de cera reducía la resistencia a tracción de la mezcla pero esto estaba muy influenciado por la morfología del polietileno. Además, el aumento de cera en una mezcla hacía disminuir la estabilidad térmica de la misma.

Otro trabajo relacionado con el presente proyecto fue “*Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends*” firmado por I. Krupa *et al* [10]. En este estudio se observó la estructura y las propiedades de mezclas de cera parafina blanda y dura, respectivamente, con polietileno de baja densidad. Se hizo uso de estudios tales como DSC, DMA, TGA y SEM para determinar las distintas propiedades.

Se pudo observar como la cera parafina era capaz de absorber grandes cantidades de energía térmica debido a su proceso de fusión y como el polietileno de baja densidad mantenía al material de forma compacta durante todo el proceso. Además, se pudo demostrar como la cera blanda tiene menor resistencia que la dura (sobre todo a temperaturas por encima de su punto de fusión). Por otro lado, la cera dura descomponía en un solo paso mientras que la cera blanda lo hacía en dos.

Otro estudio relacionado fue el llevado a cabo por W. Mhike *et al.* denominado “*Thermally conductive phase-change materials for energy storage based on low-density polyethylene, soft Fischer–Tropsch wax and graphite*” [11]. En este caso se procedió a mezclar cera con polietileno en presencia de partículas de grafito para ser utilizado como material de almacenamiento térmico. La relación de cantidades en la mezcla de cera-polietileno fue de 3:2.

La presencia de grafito en este estudio fue útil para mejorar la conductividad térmica de la mezcla y así poder absorber o liberar más cantidades de calor en un menor tiempo de exposición. Además, se utilizaron dos tipos de grafito. El “*expanded graphite*” aumentó la conductividad térmica más de un 200% con una presencia de 10% en peso. En cambio, el grafito natural tan solo lo aumentó un 60% con la misma cantidad en la mezcla. Los resultados del DSC mostraron que la capacidad de almacenamiento térmico de la cera no se ve modificada por la presencia de otros componentes (para temperaturas por encima del punto de fusión de la cera). Los resultados observados con el ensayo DMA mostraron que la presencia de cera tenía un efecto plastificante mientras que la presencia de grafito se oponía a este efecto reforzando los compuestos PCM.

Por último, debemos mencionar el estudio “*Technical grade paraffin waxes as phase change materials for cool thermal storage and cool storage systems capital cost estimation*” llevado a cabo por B. He y F. Setterwall [12]. Este documento hace un estudio sobre los costes de la utilización de ceras de parafina o cualquier otro PCM para el almacenamiento en frío. Se observa cómo el sistema de almacenamiento en frío no sólo ahorra energía y otros costes asociados a mantenimiento y operación sino también ahorra una gran cantidad en forma de desembolso inicial de capital.

En el presente proyecto se ha decidido desarrollar un proceso alternativo al encapsulamiento que ha consistido en mezclar nuestro material de cambio de fase (cera parafina) con un polímero (polipropileno) que le aporta la estabilidad estructural a la mezcla. El proceso de mezcla se realizó mediante moldeo por extrusión y el conformado de las probetas mediante compactación en platos calientes. Ambas etapas del proceso son tecnológicamente viables y de sencilla automatización.

A continuación se van a mencionar diversas características del polipropileno:

El polipropileno (también llamado “polipropeno”) es el polímero termoplástico, parcialmente cristalino que se obtiene de la polimerización del propileno (o propeno). Pertenece al grupo de las poliolefinas. Su fórmula química es $-(C_3H_6)_n-$. Es uno de los polímeros con un mercado más amplio y con más posibilidades de expansión. Esto se debe principalmente a su gran competitividad económica frente a otros tipos de polímeros de su ámbito y, sobre todo, frente a aquéllos que presentan grandes prestaciones.

Uno de los avances técnicos más importantes para la comercialización en masa del polipropileno fue cuando en 1954 el italiano G. Natta consiguió obtener un polipropileno de estructura muy regular que más tarde fue denominado isotáctico (siguiendo un trabajo ya comenzado por el alemán K. Ziegler). Esto provocó que en 1957 el polipropileno se comercializase a gran escala para objetos domésticos.

Este avance tan importante en el ámbito del polipropileno tuvo que competir contra los trabajos realizados por Natta y Ziegler que consiguieron polímeros de etileno a partir de olefinas. De este modo, el etileno se convirtió en un gran competidor del polipropileno al que superaba en sus mejores propiedades mecánicas, en su muy baja densidad (la más baja de todos los plásticos) y, además, en su bajo coste. Pero tenía dos aspectos donde no podía competir con el polipropileno tales como su gran sensibilidad al frío y a la luz ultravioleta que lo degradaba rápidamente (para que el PP tenga buena resistencia a la luz UV debe haber sido tratado previamente).

Existen diferentes tipos en función de su polimerización:

- **PP homopolímero:**

Se obtiene de la polimerización del propileno puro. Este tipo se divide a su vez en tres subtipos dependiendo de su tacticidad.

Las moléculas de PP se componen de una cadena principal de átomos de carbono enlazados entre sí, de la cual cuelgan grupos metilo (CH₃-) a uno u otro lado de la cadena. Dependiendo del lado de la cadena donde cuelguen los grupos metilo tenemos distintos tipos de tacticidades (los átomos de carbono se representan en rojo -grandes- y los de hidrógeno en azul -pequeños-):

- *Polipropileno isotáctico*: cuando todos los grupos metilo están en el mismo lado de la cadena:

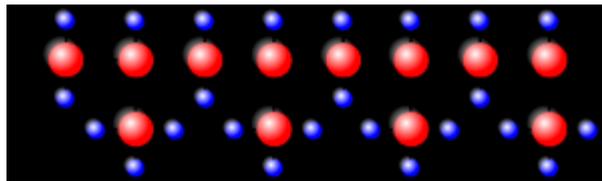


Figura 4. Estructura molecular del polipropileno isotáctico.

- *Polipropileno sindiotáctico*: cuando los grupos metilo están alternados a uno u otro lado de la cadena:

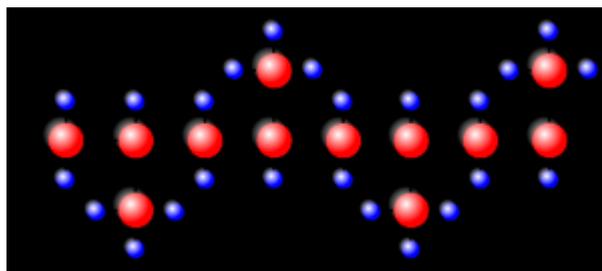


Figura 5. Estructura molecular del polipropileno sindiotáctico.

Polipropileno atáctico o amorfo: cuando la colocación de los grupos metilo a un lado y a otro de la cadena no tienen un orden aparente:

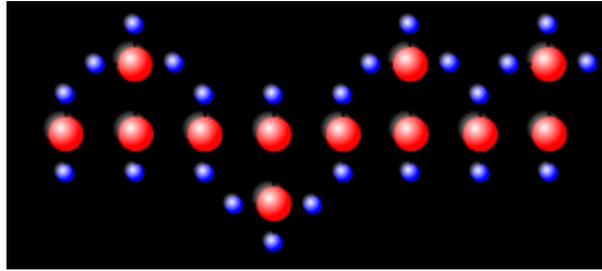


Figura 6. Estructura molecular del polipropileno atáctico o amorfo.

Dependiendo del tipo de tacticidad las propiedades del polipropileno varían enormemente. Cabe destacar que el único de los tipos de polímero según su tacticidad que puede ser utilizado a nivel industrial es el polipropileno isotáctico debido a que es el único que tiene la capacidad de cristalizar.

- **PP copolímero:**

- *Copolímero estadístico*: el etileno y el propileno se introducen a la vez en un mismo reactor, resultando cadenas de polímero en las que ambos monómeros se alternan de manera aleatoria.

- *Copolímero en bloques*. En este caso, primero se lleva a cabo la polimerización del propileno en un reactor y luego, en otro reactor, se añade etileno que polimeriza sobre el PP ya formado, obteniéndose así cadenas con bloques homogéneos de PP y PE. La resistencia al impacto de estos copolímeros es muy alta, por lo que se les conoce como PP de impacto o PP de choque.

Cuando el porcentaje de etileno supera un cierto valor, el material pasa a comportarse como un elastómero, con propiedades muy diferentes a las del PP convencional. A este producto se le llama caucho etileno-propileno (EPR, del inglés *Ethylene-Propylene Rubber*).

En cuanto a las formas de procesado del PP, existen diversas técnicas tales como “moldeo por inyección” que es útil cuando las piezas son sencillas y sin oquedades o “moldeo por soplado” cuando, a diferencia de la anterior, se quiere obtener piezas huecas como cualquier tipo de recipiente. Por otro lado, si se requiere que el PP sea utilizado a temperaturas extremas se utiliza el “termo formado”. Por último, citaremos otras técnicas como el “moldeo por extrusión” o el “moldeo por soplado” para la obtención de *films*.

El polipropileno es un polímero que puede ser tratado de muy diversas formas obteniendo una gran cantidad de propiedades distintas en función del tratamiento. Esto provoca que posea una gran variabilidad de aplicaciones con su consecuente crecimiento de mercado, mayor incluso que el de los otros grandes termoplásticos como el PE, PS, PVC Y PET.

En función del proceso industrial utilizado para su preparación, el polipropileno puede tener distintas propiedades mecánicas relacionadas directamente con la longitud de su cadena (peso molecular). Las aplicaciones para las que se utiliza en grandes cantidades son principalmente para bolsas de todo tipo, recipientes, botellas y sacos [13,14]. Se pueden usar en tuberías calientes ya que soportan temperaturas de más de 100°C y en parachoques de la industria automovilística. Se utiliza en la industria del electrodoméstico sobre todo para utensilios y carcasas de los mismos. Aparece en multitud de lugares en el mobiliario de una vivienda como por ejemplo en baldas, moquetas, fondos de alfombras y muebles. Por último, con el PP se pueden obtener pequeñas láminas “films” que pueden ser utilizadas por sus buenas propiedades mecánicas y su transparencia.

Las **propiedades físicas** más características son su baja densidad, lo que permite crear productos ligeros, y su gran rigidez o capacidad para no deformarse ante cargas. Resiste bien el impacto y sufre una gran recuperación elástica cuando se produce el cese de una carga. Por último, es un material bastante reciclable y compatible en muchos medios.

Si tratamos las **propiedades mecánicas** podemos mencionar su buena resistencia superficial, debido a una alta dureza en su superficie, y química (sobre todo al calor y a la humedad). Esto provoca que sea un material con una alta estabilidad dimensional.

Eléctricamente, el PP tiene alta resistencia transversal y rigidez dieléctrica.

Por último, sus **propiedades químicas** le otorgan gran resistencia ante detergentes, agentes químicos y varios disolventes (por ser una molécula apolar). Además, no presenta humedad por su gran impermeabilidad frente al agua. Por último, tiene la desventaja de no resistir la radiación UV a no ser que haya sido tratado con anterioridad. [15]

Este proyecto se basa en la obtención y caracterización de mezclas de un polímero sintético (polipropileno) con una parafina o cera, que ha sido suministrada por dos marcas comerciales como son Repsol y Panreac. La cera actúa como material de cambio de fase y el polímero le confiere la estabilidad necesaria para su aplicación.

Capítulo 2- Objetivos:

Se han estudiado las propiedades térmicas y mecánicas de seis mezclas con contenidos crecientes de parafina tanto para la cera Repsol como para la cera Panreac. Sus proporciones exactas en tanto por ciento en volumen de ambos compuestos se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1. Porcentaje de cada componente en las mezclas

| | | | | | | |
|-------------|----|----|----|----|----|----|
| PP | 95 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| Cera | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |

La preparación de las mezclas se llevó a cabo mediante **moldeo por extrusión** en una “extrusora de doble husillo”. Para comprobar la calidad y homogeneidad del mezclado y hacer un cálculo de sus posibles errores al caracterizar cada mezcla se ha medido la densidad picnométrica de cada una de las mezclas y se ha comparado con la densidad que debería tener de forma teórica.

Para estudiar las propiedades que cada una de las mezclas tienen se han hecho cinco ensayos distintos:

- **TGA** (*Análisis termogravimétrico*): sirve para calcular la “temperatura de descomposición”.
- **DSC** (*Calorimetría diferencial de barrido*): se utiliza para medir la “temperatura de fusión”.
- **DMA** (*Análisis dinamomecánico*): se emplea para calcular la “temperatura de transición vítrea”, denominada “Tg”.
- Determinación de la viscosidad mediante “**reología capilar**”: nos da como resultado la variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla.
- “**Ensayo de tracción**”: se determina como varía la tensión en función de la deformación de las probetas.

Para el ensayo DMA y el ensayo de tracción ha sido necesario conformar varias probetas mediante compactación en platos calientes para cada una de las mezclas, tanto con la cera Repsol como con la cera Panreac.

Capítulo 3- Abstract:

This project involves the characterization of mixtures of a synthetic polymer (polypropylene) with two kinds of waxes, which have been provided by two companies such as Repsol and Panreac. This will show us how the content of paraffin affects at different polymer characteristics observed in several trials and, thus, draw conclusions. It also aims to see what differences exist in the behavior of the polymer when is mixed with wax Panreac against is mixed with the wax Repsol.

In this project we have studied the characteristics of six mixtures with increasing paraffin content for both Repsol and Panreac wax. Their exact proportions in percentage by volume of both compounds are shown here:

Table 2. Percentage of each component in the blends

| | | | | | | |
|------------|----|----|----|----|----|----|
| PP | 95 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| Wax | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |

These compounds were mixed in a "twin-screw extruder" after have calculated the quantities and mixing the components. To check the quality and homogeneity of the mixture and to make an estimation of the possible errors in characterizing of each mixture were measured density of each mixture and compared with the theoretical density. To measure the density has been used a "pycnometer".

To study the properties of each mixture have been made five tests:

- TGA (Thermogravimetric analysis): used to calculate the "decomposition temperature".
- DSC (Differential scanning calorimetry) is used to measure the "melting temperature".
- DMA (Dynamic mechanical analysis) is used to calculate the "glass transition temperature," called "Tg".

- Calculation of viscosity with a "rheometer" as a result gives us the variation of viscosity with respect to the shear rate.
- "Tensile test" calculated as the stress varying depending on the deformation.

For testing DMA and tensile test was necessary to obtain several test pieces for each of the mixtures for both waxes, through which these trials have been performed. These specimens have been made in a "hot plate press".

Capítulo 4- Materiales y métodos:

4.1- Materiales:

4.1.1- Polipropileno (PP):

El polipropileno utilizado en el presente proyecto ha sido suministrado por la empresa Repsol. A continuación se muestra la caracterización que se llevó a cabo:

- DSC:

En la Figura 7 se detallan los resultados obtenidos en el ensayo DSC para el polipropileno puro:

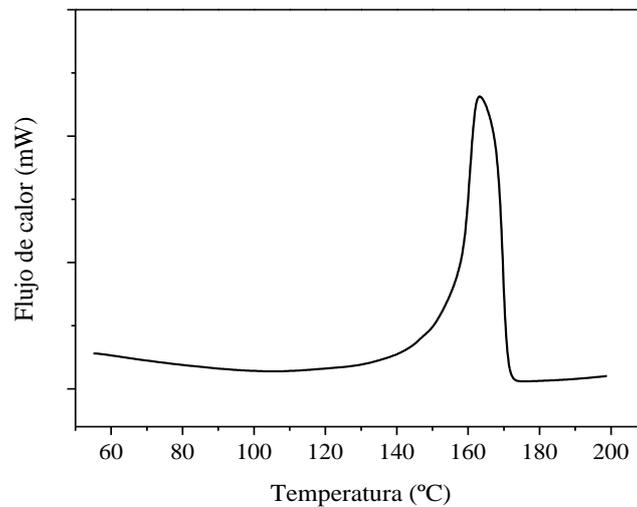


Figura 7. Curva de calorimetría diferencial de barrido del PP.

En el estudio de DSC se pueden obtener dos datos importantes:

- Temperatura de fusión: $T_m = 163,3^\circ\text{C}$
- Entalpía de fusión: $\Delta H = 95,3 \text{ J/g}$

- TGA:

En la Figura 8 se muestra el ensayo obtenido mediante TGA para el polipropileno puro:

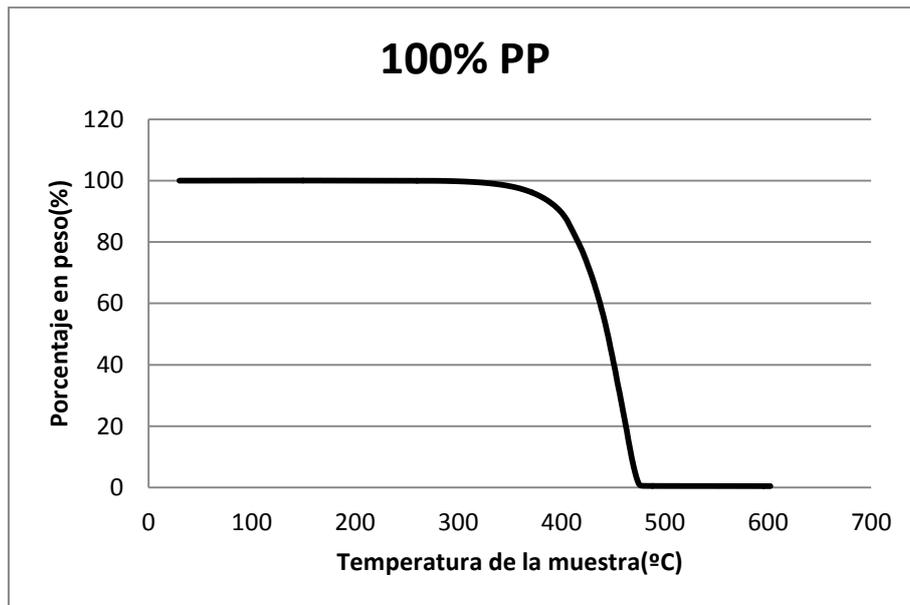


Figura 8. Curva de análisis termogravimétrico del PP.

En el estudio de TGA se pueden obtener dos valores de la temperatura de descomposición del PP. Uno para el inicio de la descomposición y otro para el fin de la misma:

- Temperatura de inicio: $T_{inicio} = 411,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Temperatura de fin: $T_{fin} = 472,7\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Intervalo de descomposición: $\Delta T = 61,2\text{ }^{\circ}\text{C}$

La temperatura a la que el polipropileno inicia su descomposición está en 411°C y la finaliza en 472 °C. El intervalo de temperatura durante el cual se produce su degradación abarca poco más de 60°C siendo este valor muy pequeño.

4.1.2- Cera parafina:

A continuación se detallan algunas propiedades de las ceras suministradas por Panreac y Repsol que se han empleado en este trabajo en base a la caracterización realizada:

- DSC:

En la Figura 9 se compara el resultado obtenido en el ensayo DSC tanto para la cera Repsol como para la cera Panreac puras:

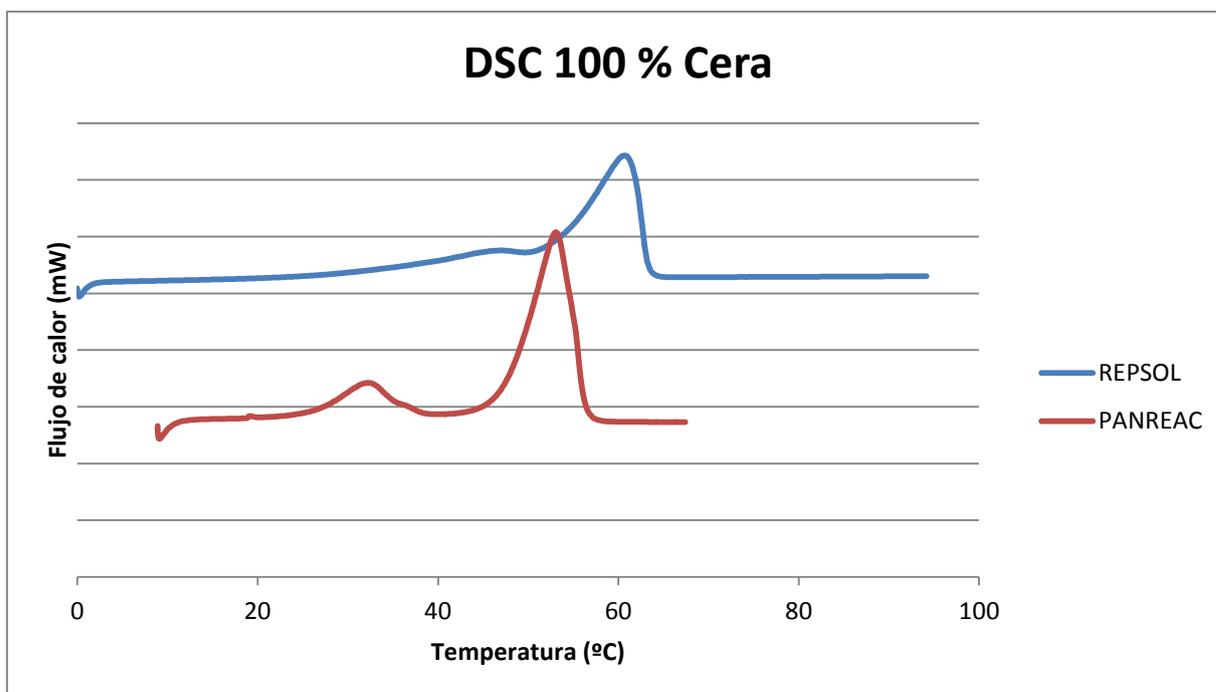


Figura 9. Curvas de DSC de ambas ceras.

En el estudio de DSC se pueden obtener dos datos importantes. El primero de ellos es la “temperatura de fusión” (T_m) y el segundo es la entalpía que se pone en juego durante dicha fusión medida en J/g:

Tabla 3. Datos comparativos de temperatura de fusión y entalpía puesta en juego para ambas ceras en el ensayo DSC

| | CERA REPSOL | CERA PANREAC |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| T_m (°C) | $T_1 = 45,9$ $T_2 = 60,8$ | $T_1 = 32,1$ $T_2 = 53,1$ |
| ΔH (J/g) | 177,6 | 179,1 |

En el caso de la cera aparece, a veces, más de una temperatura de fusión. Esto es debido a que la cera es un compuesto bastante heterogéneo formado por varias fracciones que poseen cadenas más largas y más cortas en función de la cantidad de átomos de carbono. Debido a esta diferencia en la longitud de las cadenas de la cera tenemos temperaturas de fusión de la cera a más alta temperatura (cadenas de más longitud) y a más baja temperatura (cadena de menos longitud). Consideramos más representativo el valor de la temperatura de fusión más alto.

Además, podemos ver como la parafina suministrada por Panreac tiene menor punto de fusión (en ambas temperaturas) que la cera suministrada por la marca Repsol. Este hecho hace que la cera Panreac ha de ser utilizada en aplicaciones que se alcancen, por tanto, temperaturas más bajas que con la cera Repsol. Esto va a determinar de forma crítica su temperatura de trabajo y la elección del PCM.

- TGA:

En la Figura 10 se muestra la comparativa de ambas ceras puras en el ensayo TGA:

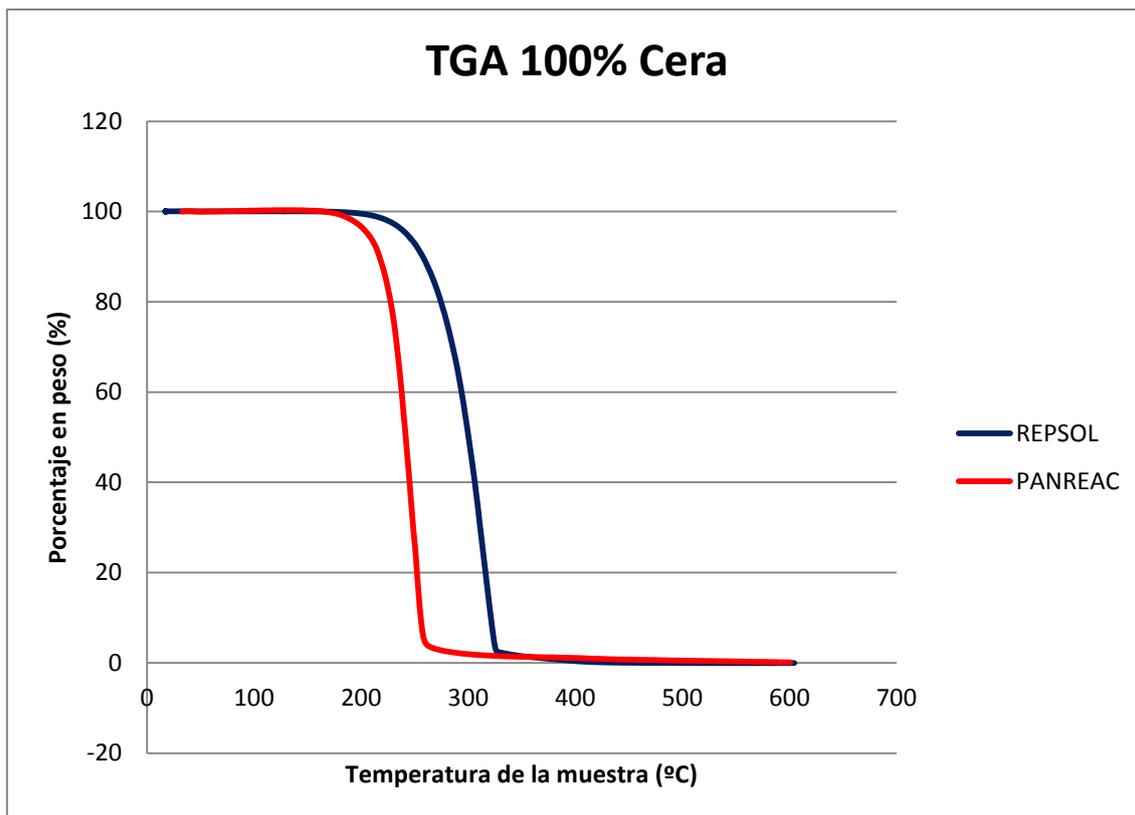


Figura 10. Curva de análisis termogravimétrico de las ceras.

De este ensayo TGA podemos sacar dos datos importantes. Uno de ellos es la temperatura de inicio de descomposición (T_{onset}) y otro la temperatura a la que finaliza la descomposición (T_{offset}):

Tabla 4. Datos comparativos de temperatura de inicio y fin de descomposición y su intervalo para ambas ceras en el ensayo TGA

| | CERA REPSOL | CERA PANREAC |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------|
| T_{onset} (°C) | 267,6 | 219,8 |
| T_{offset} (°C) | 325,3 | 285,6 |
| ΔT (°C) | 57,5 | 65,8 |

La cera parafina Repsol comienza a descomponer a aproximadamente 267°C y termina a 325°C. Su intervalo de descomposición de poco más de 57°C es muy estrecho.

Por otro lado, la cera parafina Panreac empieza a degradarse a casi 220°C y concluye su degradación a 285°C aproximadamente. Su intervalo de descomposición es bastante estrecho.

Se puede observar a la luz de los datos de la tabla como tanto la temperatura de inicio como de fin de la descomposición es menor para la cera Panreac con respecto a la cera Repsol. En cambio, el intervalo de temperaturas durante el cual se realiza la descomposición es mayor para la cera Panreac.

Por último, en la Tabla 5 se va a detallar de forma resumida las características más importantes de nuestros dos materiales utilizados.

Tabla 5. Datos comparativos de los materiales empleados

| Material | Fórmula | ρ (g/cm³) | T_m (°C) | ΔH (J/g) | ΔT (°C) |
|-----------------|----------------|---|---------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| PP | $-(C_3H_6)_n-$ | 0,92 | 163,3 | 95,3 | 61,2 |
| Cera Repsol | C_nH_{2n+2} | 0,89 | 60,8 | 177,6 | 57,5 |
| Cera Panreac | C_nH_{2n+2} | 0,89 | 53,1 | 179,1 | 65,8 |

4.2- Métodos:

4.2.1- Extrusora de doble husillo:

La extrusora de doble husillo se ha empleado para la mezcla completa del polipropileno y la parafina. En un principio, se tienen ambos componentes en forma de granza. Para conseguir una mezcla de ambos compuestos se hacen pasar por la extrusora que se encuentra a una temperatura capaz de fundirlos y, por medio del giro de sus tornillos, se mezclan el polipropileno y la parafina.

Previamente a hacer este proceso, ambos materiales se pesaron debidamente para conseguir que estén en las proporciones adecuadas (calculadas a continuación) y han de estar lo mejor mezclados posibles. Esto último se ha conseguido por medio de un agitador llamado “túrbula”.

La extrusora utilizada ha sido “Haake Polylab System”. Se adjunta una foto a continuación:



-Cálculos realizados para que las mezclas tengan el porcentaje adecuado en volumen de cada componente:

Se toma como ejemplo la mezcla que contiene “95% PP y 5% de cera”. Para el resto de las mezclas se procederá de forma análoga:

Para 100 cm³ de mezcla tenemos 95 cm³ de PP y 5 cm³ de Cera. Sabemos que la densidad del PP y de la cera es:

$$\rho (\text{PP}) = 0,92 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho (\text{Cera}) = 0,89 \text{ g/cm}^3$$

Calculamos, por tanto, la cantidad de masa que debemos aportar a la mezcla tanto de PP como de cera para que tengamos una composición de 95 cm³ de PP y 5 cm³ de cera:

$$m(\text{PP}) = 95 \text{ cm}^3 \cdot 0,92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 87,10 \text{ g de PP}$$

$$m(\text{Cera}) = 5 \text{ cm}^3 \cdot 0,89 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 4,45 \text{ g de cera}$$

Tabla 6. Cantidad de PP y cera en cada mezcla.

| PP/Cera | $m_{PP}(g)$ | $m_{cera}(g)$ |
|----------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 95/5 | 174,19 | 8,90 |
| 90/10 | 171,02 | 17,80 |
| 80/20 | 146,69 | 35,60 |
| 70/30 | 128,35 | 53,40 |
| 60/40 | 110,02 | 71,20 |
| 50/50 | 91,68 | 89,00 |

El tipo de extrusora utilizada ha sido de doble husillo ya que tiene un mejor y más homogéneo mezclado y un mejor empuje que la “extrusora de un husillo” y que la “mezcladora”. Además, el tiempo de residencia de la mezcla dentro de la extrusora a alta temperatura es pequeño lográndose así que no se produzca degradación de los componentes. La velocidad de giro de los husillos ha sido de 70 rpm que es la adecuada para los materiales que estamos utilizando.

Las temperaturas utilizadas para todas las mezclas han sido de 170°C, 175°C y 178°C respectivamente desde la entrada del material en la extrusora hacia la salida. Las temperaturas han de tener un valor cercano a la temperatura de fusión del PP (límite inferior) pero no superior a la temperatura de descomposición de la cera (límite superior) que está en torno a 190°C. Las temperaturas tienen valores crecientes a medida que avanzamos por la extrusora debido a que a medida que aumenta la temperatura va a disminuir la viscosidad. De este modo, conseguimos viscosidades mayores en la entrada de la extrusora y esto provoca que el material en el principio del recorrido de la extrusora empuje (por tener mayor viscosidad) al material que existe hacia el final de la misma (que tiene menos viscosidad) y, de esta manera, se va a favorecer el recorrido y el mezclado del material.

Por último, fue necesario durante el proceso pasar dos veces cada mezcla de material por la extrusora ya que la primera pasada daba como resultado una mezcla heterogénea. Con la segunda pasada se solucionó este problema y visualmente se comprobó que la mezcla era bastante homogénea

4.2.2- Medida de la densidad:

El “picnómetro” se empleó para medir la densidad de todas las mezclas que se han realizado tanto las que contienen cera Panreac como las que contienen cera Repsol.

El picnómetro utilizado en el laboratorio es el modelo “Accu Pyc 1330 Gas Pycnometer” de la marca “Micromeritics”. Este picnómetro utiliza gas helio para su funcionamiento. Se adjunta una figura a continuación:



Esta medida de la densidad la vamos a utilizar para comprobar la calidad y homogeneidad de las mezclas hechas anteriormente con la extrusora. Queremos comprobar la diferencia existente entre el valor de la densidad teórica para cada mezcla y el valor de la densidad real (“densidad picnométrica”) que nos da como resultado el picnómetro.

4.2.3- Calorimetría diferencial de barrido:

La DSC (*Differential scanning calorimetry*) es un método muy utilizado para medir propiedades térmicas de cualquier sustancia tales como la “temperatura de fusión” o la “entalpía de fusión”.

Para realizar el ensayo DSC (en atmósfera de nitrógeno) se ha utilizado un equipo de la marca “Perkin Elmer” modelo “Diamond DSC”. Se adjunta una figura a continuación:



El proceso utilizado en el método DSC consta de las siguientes etapas:

1. Calentamiento desde 10°C hasta 180°C a velocidad de 10°C/min.
2. Mantenimiento de la temperatura a 180°C durante 5 minutos.
3. Enfriamiento desde 180°C hasta 10°C a velocidad de -10°C/min.
4. Mantenimiento de la temperatura a 10°C durante 5 minutos.
5. Calentamiento desde 10°C hasta 180°C a velocidad de 10°C/min.

En el caso de la cera los barridos se realizaron hasta la temperatura de 70°C.

Para la recogida de datos y el posterior análisis de los mismos sólo se va a considerar la quinta etapa de las arriba mencionadas. Esto se debe a que las anteriores medidas solamente han servido para eliminar el historial térmico que puede haber adquirido el material durante su proceso de tratado en fábrica.

4.2.4- Análisis termogravimétrico:

El TGA (*ThermoGravimetric Analysis* o Análisis termogravimétrico) es el método empleado para calcular las “temperaturas de descomposición” y el “intervalo de descomposición” de las mezclas.

El equipo utilizado fue una termobalanza Pyris 1 TGA de Perkin Elmer. Se adjunta una figura a continuación:



El procedimiento utilizado se basa en introducir una pequeña muestra de nuestra mezcla en una balanza (5-10 mg) y calentamos desde 20°C hasta 600°C a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno tomando datos en cada momento de la cantidad de muestra que se mantiene en la balanza (% peso no extraído).

La temperatura de inicio y fin de la descomposición se determinó trazando una tangente en la meseta donde el peso es máximo y mínimo respectivamente, y observando el punto en que la curva de peso se separa de dicha tangente.

4.2.5- Reología:

El estudio de la reología se hace por medio de un reómetro capilar gracias al cual vamos a ser capaces de medir la viscosidad de cada una de las mezclas que tenemos a tres temperaturas distintas de 170°C, 180°C y 190°C. De este modo se observará la variación de la viscosidad dependiendo de la cantidad de cera en la mezcla y dependiendo de la temperatura de la misma.

Además, vamos a calcular para cada una de las mezclas y a cada una de las temperaturas el valor del índice “n” (índice de flujo).

El reómetro utilizado es el modelo “Rheocap S20” de la marca” Haake”. Se adjunta una figura a continuación:



Dicho reómetro es del tipo “reómetro capilar de pistón”. Se rellena un depósito (con forma cilíndrica) con el material del que deseo conocer su viscosidad que está conectado a un capilar de pequeñas dimensiones y de valor del diámetro conocido. Dicho material es calentado durante un tiempo a la temperatura adecuada de tal modo

que siempre a la hora de hacer el ensayo va a estar en estado fundido (condición indispensable para que pueda fluir la mezcla a través del capilar)

Por medio de un pistón, se ejerce presión sobre el material del cilindro para conseguir hacerle fluir a través del capilar (de 1mm de diámetro y 30mm de longitud) a distintas velocidades de cizalla. Los datos obtenidos serán un valor distinto de viscosidad para cada velocidad de cizalla (siete velocidades de cizalla distintas). Este valor de viscosidad se obtiene midiendo la presión a la que está sometido el material por medio de un transductor de presión colocado en el reómetro cerca del capilar. Este transductor de presión mide en el intervalo de 0 a 500 bares.

El valor de la presión, que es medido de forma continua, puede fluctuar hasta que se alcanza un flujo constante a una velocidad determinada. En ese momento se registra dicha presión. A partir de aquí se van haciendo ensayos a diferentes velocidades en función del interés de las velocidades de cizalla deseadas.

La reología capilar se usa principalmente para materiales de alta viscosidad como pueden ser los cauchos. Sin embargo ya se ha extendido a otro rango de actividades industriales como materiales con carga cerámica, para la determinación de las propiedades de flujo y moldeo; pinturas y tintas, para caracterizar materiales usados en procesos de impresión y spray; alimentación, para determinar el relleno de los moldes y las propiedades de enfriamiento y fijación; cuidado personal, para determinar las características del relleno del envase, de la rociadura y del bombeo.

4.2.6- Prensa de platos calientes:

Para los ensayos de tracción y para el ensayo DMA se necesita hacer unas probetas que luego serán probadas para obtener información. Estas probetas se fabrican con la “prensa de platos calientes”.

La compactadora utilizada en el laboratorio ha sido “Fontune Jumo Imago 5”. Se adjunta una figura a continuación:



La temperatura máxima utilizada en la compactadora ha sido de 183°C. De nuevo, al igual que en la extrusora, las temperaturas han de tener un valor cercano a la temperatura de fusión del PP (límite inferior) pero no superior a la temperatura de descomposición de la cera (límite superior) que está en torno a 190°C. En un principio se probó con 178°C pero se subió la temperatura porque no se producía la fusión de todo el PP. Por otro lado, cuando la probeta que se estaba fabricando era de PP puro la temperatura se subió a 190°C para una completa fusión del mismo dado que no teníamos en este caso el problema del límite superior de temperatura dado por la descomposición de la cera.

Durante la compactación de las mezclas para hacer probetas fue imposible conseguir hacer probetas con contenido en cera de 40% y de 50% tanto para cera Panreac como para cera Repsol. La cantidad de cera era demasiado alta y no se

consiguió sacar la probeta sin romperla del molde. Para solucionar este problema se intentó enfriar el conjunto de molde-probeta hasta que llegase a la temperatura ambiente e, incluso, se intentó enfriar de una manera mucho más brusca con nitrógeno líquido. En ambos casos la probeta rompió: cuando se intentó enfriar de manera suave rompió al intentar salir del molde y al enfriar de manera brusca (con nitrógeno líquido) rompió incluso dentro del molde debido al choque térmico.

En nuestro caso particular utilizamos los siguientes valores de presión y temperatura para fabricar cada una de las probetas:

- Presión de 45 kN durante los 16,5 minutos que dura la compactación.
- Temperatura de 183°C (190°C para PP puro) durante 16'27" siendo los últimos 3 segundos la temperatura de 20°C.

A continuación se detalla en la Figura 11 el tipo de probeta utilizada y sus medidas aproximadas. Su espesor es de aproximadamente 2,95 mm:

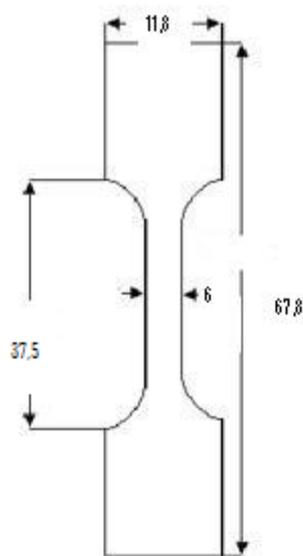
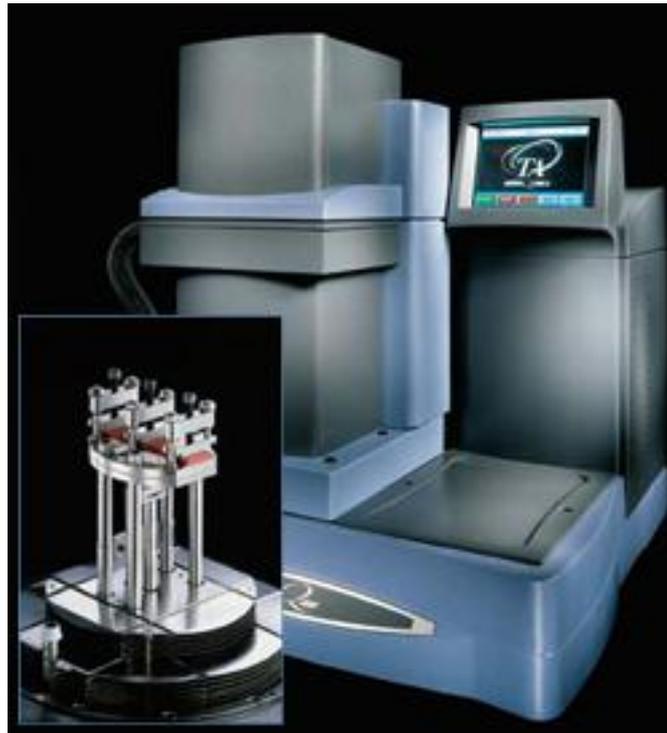


Figura 11. Molde utilizado con sus medidas (cotas en mm)

4.2.7- Análisis térmico dinamomecánico:

El DMA (*Dynamic mechanical thermal analysis* o Análisis térmico dinamomecánico) es el método que se ha utilizado para calcular la “temperatura de transición vítrea (“T_g)”.

Se ha utilizado el modelo “DMA Q 800” para la realización de este ensayo. Se adjunta una figura a continuación:



En esta técnica se aplica una deformación en forma sinusoidal a la probeta. Expresamos dicha deformación con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$$

Donde:

- ε_0 es la deformación máxima aplicada
- ω es la frecuencia angular
- t es el tiempo

De este modo, obtenemos una ecuación para la tensión producida en el material:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta)$$

Donde:

- σ_0 es la tensión máxima
- δ es la diferencia de fase entre la deformación aplicada y la tensión producida

Este desfase es producido como consecuencia de que mi material es considerado viscoelástico. De este modo, no responde de manera instantánea a la deformación aplicada sino que depende de su carácter viscoso o elástico. Mide, por tanto, la imperfección en la elasticidad, es decir, una especie de amortiguamiento que reduce la respuesta instantánea del material. Si mi material fuese un sólido elástico, este desfase sería nulo (estaría en fase). En cambio, si fuese un líquido viscoso ideal estaría en oposición de fase con la deformación.

Las propiedades de éste y de cualquier material viscoelástico se describen mediante la siguiente fórmula para el módulo de Young E^* :

$$E^* = \frac{\sigma(t)}{\mathcal{E}(t)} = E' + iE''$$

Donde:

- E' es el módulo de almacenamiento y da una idea de la energía que se puede recuperar tras la deformación producida en el material (energía potencial elástica)
- E'' es el módulo de pérdidas y nos dice la energía disipada por el material viscoelástico y que no se puede recuperar (componente viscosa)

Por último, la tangente de pérdidas (diferencia de fase) es la relación entre estos dos módulos:

$$\delta = \frac{E''}{E'}$$

Por tanto, el método DMA nos da información de las cantidades E' y E'' .

En el método DMA el proceso utilizado es el siguiente:

1. Enfriamiento hasta -135°C utilizando para ello nitrógeno líquido.
2. Mantenimiento de la temperatura a -135°C durante 2 minutos.
3. Calentamiento desde -135°C hasta 110°C a velocidad de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
Durante ese proceso la deformación aplicada a la probeta son $20\ \mu\text{m}$.

4.2.8- Ensayo de tracción:

Para realizar el ensayo de tracción se ha utilizado en el laboratorio el modelo “AG-1” de la marca “Shimadzu”. Se adjunta una figura a continuación:



La probeta se amordazaba por sus extremos y se iban separando a una velocidad de 50 mm/min. Los datos que suministraba el ensayo eran:

- Fuerza en kN
- Desplazamiento en mm

Para un posterior análisis de los resultados obtenidos hemos tenido que utilizar estos datos para calcular:

- Tensión en MPa
- Deformación en tanto por uno

Para hacer estos cálculos hemos utilizado las siguientes fórmulas:

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{F \text{ (kN)} \cdot 1000}{\text{Área (mm}^2\text{)}} = \frac{F \text{ (kN)} \cdot 1000}{\text{Espesor (mm)} \cdot \text{Anchura (mm)}}$$

$$\Delta L = \frac{L_{\text{final}} - L_{\text{inicial}}}{L_{\text{inicial}}} = \frac{\text{Desplazamiento}}{L_{\text{inicial}}}$$

Para cada mezcla tanto con la cera Repsol como con la cera Panreac se han realizado dos medidas (con dos probetas distintas). De este modo nos hemos asegurado que los datos obtenidos eran realmente fiables y no se debían a ningún defecto o situación excepcional de cualquiera de nuestras probetas

Capítulo 5- Resultados:

5.1- Densidad:

-Cálculos realizados para comparar la densidad teórica con la densidad real medida en el picnómetro:

Sabemos que la densidad del PP y de la cera es:

$$\rho (\text{PP}) = 0,92 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho (\text{Cera}) = 0,89 \text{ g/cm}^3$$

Se toma como ejemplo la mezcla que contiene “95% PP y 5% de Cera”. Para el resto de las mezclas se procederá de forma análoga:

$$\rho_{\text{teórica}} = \frac{\%V_{\text{PP}} \cdot \rho_{\text{PP}} + \%V_{\text{Cera}} \cdot \rho_{\text{Cera}}}{100}$$
$$\rho_{\text{teórica}} = \frac{95 \cdot 0,92 + 5 \cdot 0,89}{100} = 0,91 \text{ g/cm}^3$$

A continuación se indica en la Tabla 7 las densidades teóricas para cada una de las mezclas (cabe destacar que las densidades teóricas son las mismas tanto para cera Panreac como para cera Repsol ya que sus densidades puras son iguales).

En esta misma Tabla 7 se muestra la densidad real de cada una de las mezclas diferenciando esta vez entre las que contienen cera Panreac y las que contienen cera Repsol. Estos valores han sido obtenidos con el picnómetro después de realizar dos medidas para obtener cada densidad y haciendo una media aritmética de ambas (para mayor exactitud y evitar errores):

Tabla 7. Valores teóricos de la densidad para todas las mezclas.

| PP/Cera | $\rho_{\text{teórica}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$ | $\rho_{\text{Panreac pic}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$ | $\rho_{\text{Repsol pic}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$ |
|----------------|---|---|--|
| 100/0 | 0,9268 | 0,9268 | 0,9268 |
| 95/5 | 0,9155 | 0,9140 | 0,9110 |
| 90/10 | 0,9141 | 0,9131 | 0,9117 |
| 80/20 | 0,9117 | 0,9194 | 0,9183 |
| 70/30 | 0,9187 | 0,9184 | 0,9159 |
| 60/40 | 0,9160 | 0,9179 | 0,9039 |
| 50/50 | 0,9034 | 0,9188 | 0,9017 |
| 0/100 | 0,8900 | 0,8900 | 0,8900 |

A la luz de estos resultados podemos decir que a medida que aumenta el contenido en cera en cada una de las mezclas, la densidad teórica disminuye debido a que la cera pura tiene menos densidad que el PP puro.

En la Figura 12 podemos observar de forma gráfica cómo varían las densidades teóricas y reales de ambas mezclas a medida que aumentamos el porcentaje en cera:

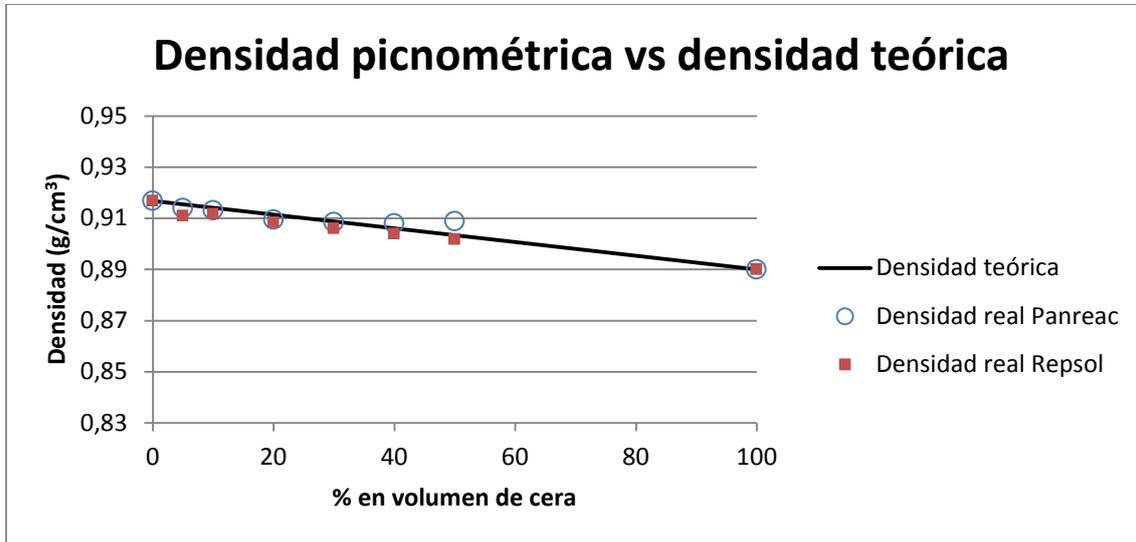


Figura 12. Comparativa entre la densidad teórica y las densidades picnométricas para todas las mezclas.

A continuación se calcula el porcentaje de desviación de la medida frente al valor teórico en cada una de las mezclas a la luz de los datos aportados por la diferencia de densidades teóricas y picnométricas. Estos valores dan idea de la no homogeneidad de la mezcla o de lo lejos que está dicha mezcla de los valores de porcentaje en volumen de cada uno de sus componentes:

Para el cálculo de dicha desviación se utiliza la siguiente expresión en cada una de las mezclas:

$$\% \text{desviación} = \frac{\rho_{\text{teórica}} - \rho_{\text{picnométrica}}}{\rho_{\text{picnométrica}}} \cdot 100$$

Tabla 8. Desviaciones porcentuadas entre densidades teóricas y picnométricas.

| PP/Cera | %desviación (Panreac) | %desviación (Repsol) |
|----------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 95/5 | +0,16 | +0,49 |
| 90/10 | +0,11 | +0,26 |
| 80/20 | +0,22 | +0,35 |
| 70/30 | -0,04 | +0,32 |
| 60/40 | -0,20 | +0,24 |
| 50/50 | -0,59 | +0,19 |

Observando los resultados obtenidos podemos decir que el porcentaje de desviación cometido en cada una de las mezclas observando sus densidades es lo suficientemente pequeño como para concluir que no afectará al resto de cálculos, observaciones y conclusiones hechas durante el estudio. Como puede observarse, dicha desviación nunca supera el 1% siendo mucho más pequeña cuanto menos porcentaje de cera tiene nuestra mezcla. Este valor bajo de la desviación nos hace ver que no ha habido pérdida de ninguno de los componentes durante la preparación de las mezclas. Si el valor de la densidad picnométrica fuese mayor que el de la densidad teórica (siendo, por tanto, la desviación de signo negativo) sería indicativo de que hemos perdido durante la realización de la mezcla parte de la cera y, por tanto, existe más cantidad de polipropileno (de mayor densidad que la cera) del que debería existir.

5.2- Calorimetría diferencial de barrido:

En las Figuras 13 y 14 se muestra los termogramas de calentamiento de cada una de las mezclas PP/Parafina y los de las ceras puras Panreac y Repsol, respectivamente:

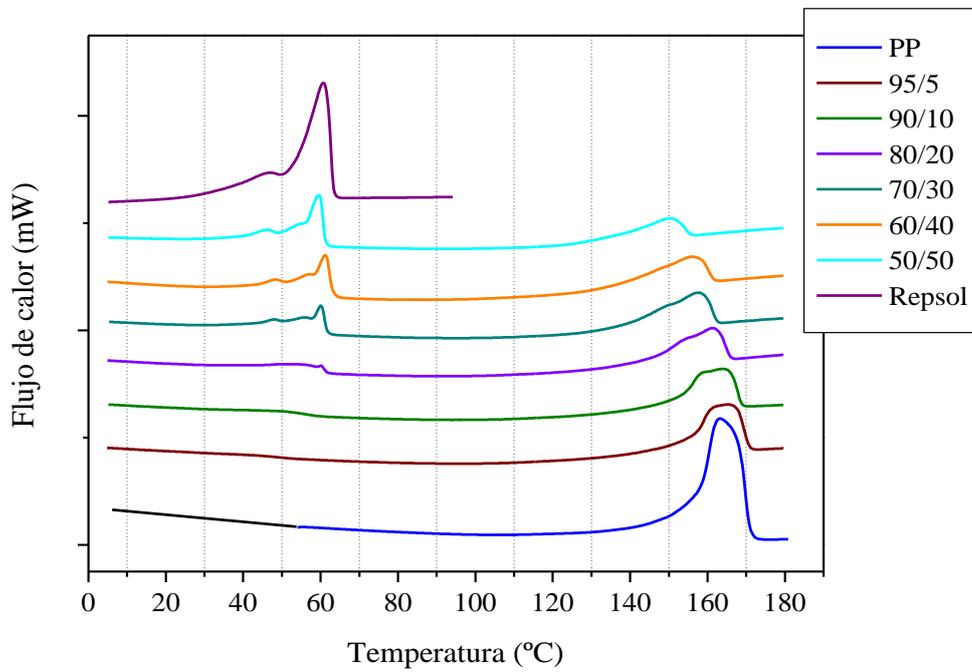


Figura 13. Termogramas de calentamiento de las mezclas con cera Repsol.

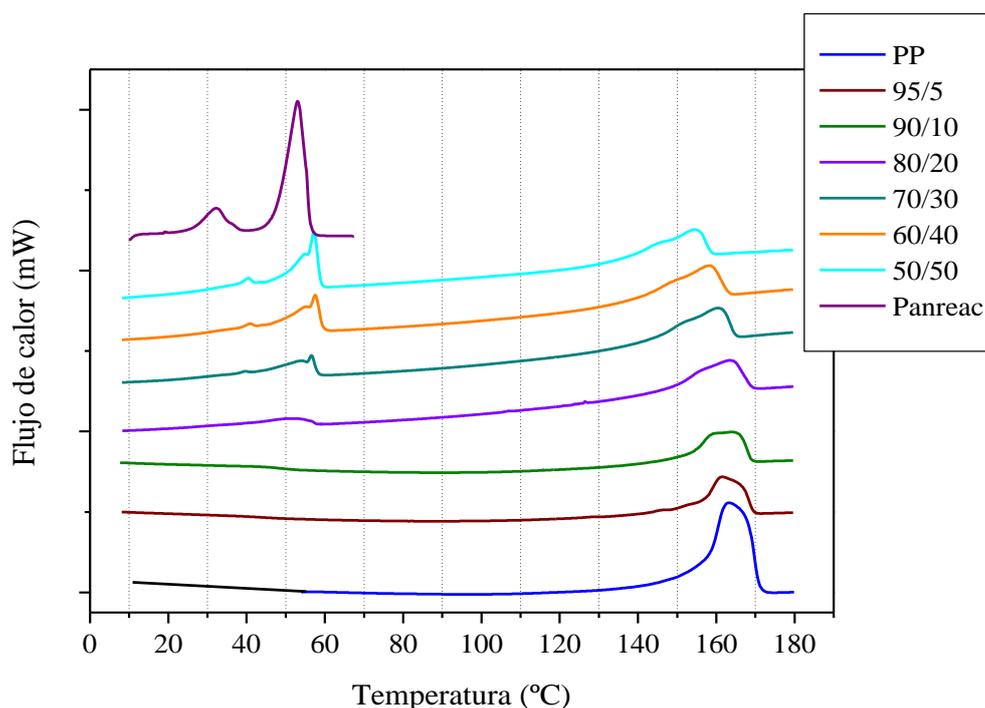


Figura 14. Termogramas de calentamiento de las mezclas con cera Panreac.

Si comparamos ambos compuestos puros observamos que en el caso del polipropileno tenemos un pico a la temperatura de 163,3°C mientras que en el caso de la cera pura vamos a encontrar dos picos en su curva del DSC: el primero de ellos nos muestra que se está produciendo la fusión de las cadenas más cortas de la cera, de las cadenas con menos átomos de carbonos y que necesitan menos aporte calorífico para fundirse; el segundo pico nos hace ver la temperatura de fusión de las cadenas más largas y es, por tanto, el más representativo y el más visible de los dos (la cera parafina proviene de la destilación fraccionada del petróleo de ahí que posea cadenas de distinto tamaño).

De este modo, la cera parafina Repsol tiene un pico a 45,9°C y otro a 60,8°C. Por otro lado, la cera Panreac tiene un pico a 32,1°C y otro a 53,1°C. Por tanto, la cera Repsol tiene sus temperaturas de fusión a más temperatura que la cera Panreac.

Como se indicó anteriormente, el punto de fusión del PP es mucho más alto que el de cualquiera de las dos ceras. Por otro lado, la entalpía puesta en juego durante la

fusión es mayor para las ceras que para el PP puro (debido a que la cera es un PCM y tiene, como característica principal, un alto valor del calor de cambio de fase).

Observando las curvas DSC de todas las mezclas podemos ver que hay dos tipos de mezclas atendiendo al número de picos de fusión que tienen:

Curvas con dos picos, como son las de 20, 30, 40 y 50% de cera parafina tanto Repsol como Panreac. En este caso, el pico de fusión a baja temperatura hace referencia a la fusión de la parafina y el pico a alta temperatura nos muestra la fusión del polipropileno. Estas mezclas, al tener una cantidad bastante apreciable de parafina, muestran ambos picos de fusión ya que es apreciable la fusión de la cera.

Curvas con sólo un pico, como son las de 5 y 10% de cera parafina tanto Repsol como Panreac. En este caso, el pico que muestran sólo nos hace ver la temperatura de fusión del polipropileno. Las cantidades de cera en estos dos casos son tan pequeñas que no es posible apreciar el pico de fusión de la cera.

A continuación se muestran las Tablas 9, 10, 11 y 12 donde se indica la temperatura de fusión (T_f en °C) y la entalpía que se pone en juego durante la fusión (ΔH_f en J/g de mezcla y en J/g de PP). Tanto para la cera Repsol como para la cera Panreac se calculan estos valores referenciados al PP y a la propia cera. Además, se ha calculado el porcentaje de cristalinidad del polímero en base al dato teórico de entalpía de fusión del mismo cuando es 100% cristalino, que son 209 J/g [16]

Tabla 9. Temperatura, entalpía de fusión y cristalinidad del PP en mezclas con cera Repsol

| PP/Cera | T_f (°C) | ΔH_f (J/g _{muestra}) | ΔH_f (J/g _{PP}) | Cristalinidad (%) |
|----------------|------------|---|-----------------------------------|----------------------|
| 100/0 | 163,3 | 95,3 | 95,3 | 46 |
| 95/5 | 165,2 | 83,1 | 87,3 | 41 |
| 90/10 | 163,8 | 80,3 | 88,9 | 42 |
| 80/20 | 161,3 | 67,8 | 84,2 | 40 |
| 70/30 | 157,5 | 59,3 | 83,9 | 40 |
| 60/40 | 155,8 | 52,4 | 86,2 | 41 |
| 50/50 | 149,9 | 43,4 | 85,4 | 40 |

Tabla 10. Temperatura y entalpía de fusión de la parafina en mezclas con cera Repsol

| PP/Cera | T_f (°C) | ΔH_f (J/g _{muestra}) | ΔH_f (J/g _{cera}) |
|----------------|------------|--|-------------------------------------|
| 80/20 | 56,6 | 19,7 | 101,2 |
| 70/30 | 60,2 | 30,7 | 104,7 |
| 60/40 | 61,3 | 52,0 | 132,6 |
| 50/50 | 59,7 | 65,9 | 134,0 |
| 0/100 | 60,8 | 177,6 | 177,6 |

Tabla 11. Temperatura, entalpía de fusión y cristalinidad del PP en mezclas con cera Panreac

| PP/Cera | T_f (°C) | ΔH_f (J/g _{muestra}) | ΔH_f (J/g _{PP}) | Cristalinidad (%) |
|----------------|------------|---|-----------------------------------|----------------------|
| 100/0 | 163,3 | 95,3 | 95,3 | 46 |
| 95/5 | 161,6 | 78,4 | 82,4 | 39 |
| 90/10 | 163,8 | 78,6 | 87,0 | 41 |
| 80/20 | 163,4 | 69,5 | 86,3 | 41 |
| 70/30 | 160,3 | 67,1 | 94,9 | 45 |
| 60/40 | 157,8 | 58,4 | 96,1 | 45 |
| 50/50 | 154,5 | 60,3 | 118,6 | 56 |

Tabla 12. Temperatura y entalpía de fusión de la parafina en mezclas con cera Panreac

| PP/Cera | T_f (°C) | ΔH_f (J/g _{muestra}) | ΔH_f (J/g _{cera}) |
|----------------|------------|--|-------------------------------------|
| 80/20 | 50,6 | 18,7 | 96,0 |
| 70/30 | 56,6 | 35,9 | 122,5 |
| 60/40 | 57,5 | 46,1 | 117,6 |
| 50/50 | 57,2 | 71,5 | 145,4 |
| 0/100 | 53,1 | 179,1 | 179,1 |

Insistiendo con las tablas anteriores, podemos observar dos fenómenos:

El primero de ellos es el que se observa debido a una disminución de la temperatura de fusión del polipropileno en las mezclas a medida que aumentamos el contenido en parafina en las mismas. Para dar algún valor orientativo, para la cera Panreac esta disminución de la temperatura de fusión del polipropileno en las mezclas va desde 1,7°C de disminución en el caso de la mezcla con 95% de PP hasta 8,8°C en la mezcla con 50% de PP; tomando en ambos casos al polipropileno puro como base de cálculo. Por otro lado, si hacemos los mismos cálculos para la cera Repsol observamos disminuciones de hasta 13,4°C en la mezcla con 50% de PP.

Este hecho es ocasionado por el denominado “efecto diluyente” [17] de la cera sobre el polipropileno. La fusión del polipropileno se produce cuando se funden las zonas cristalinas del mismo. Cuando se va a producir la fusión del polipropileno se encuentra junto a otro compuesto, como es la parafina, que ya está en fase líquida y va a penetrar en las zonas amorfas del polipropileno actuando como disolvente y disminuyendo así su temperatura de fusión. Diversos estudios demuestran que ocurre algo similar en las mezclas de polietileno/cera.

En las Figuras 15 y 16 se muestra la evolución de la temperatura de fusión del polipropileno a medida que variamos el contenido en parafina del mismo. Como ya se ha comentado con anterioridad, disminuye la temperatura de fusión a medida que aumentamos el contenido en parafina. No obstante, podemos observar ciertos puntos discordantes como pueden ser el de mezcla 95/5 en el caso de Repsol y el de 90/10 en el caso de Panreac:

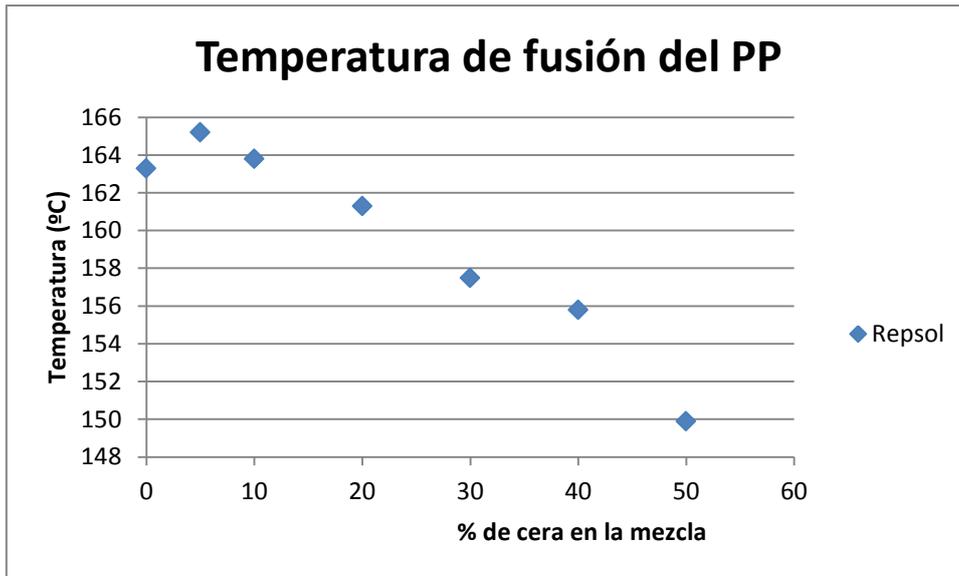


Figura 15. Temperatura de fusión del PP en mezclas con cera Repsol

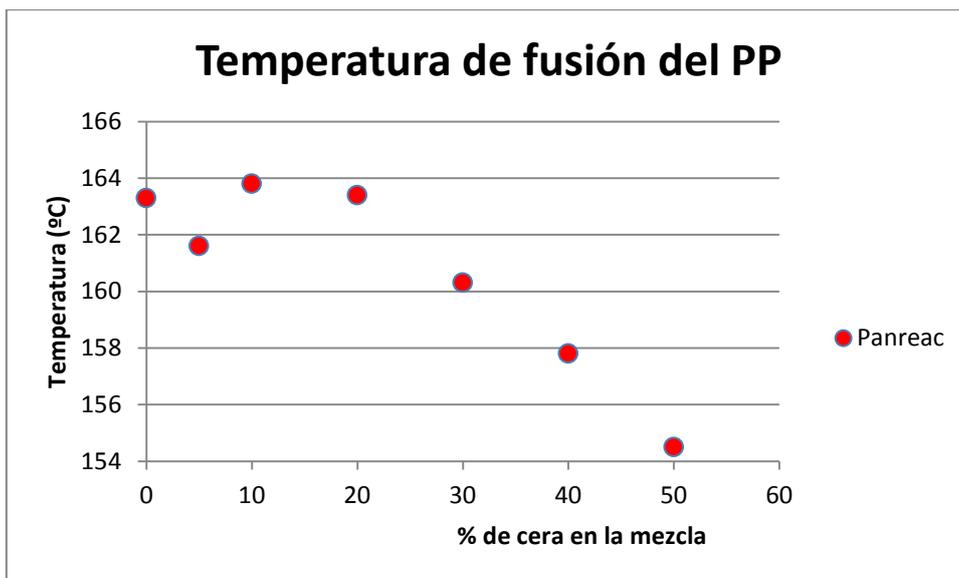


Figura 16. Temperatura de fusión del PP en mezclas con cera Panreac

Observando los datos de cristalinidad del PP para mezclas de ambas ceras se puede afirmar que no existe una variación notable de este parámetro a medida que se aumenta el contenido en cera de la mezcla. Estas pequeñas variaciones pueden ser debidas a errores asumibles en las mediciones.

Como puede observarse en la Figura 17 a medida que aumentamos el contenido en cera en la muestra vamos a ir disminuyendo la entalpía de fusión del polipropileno debido al menor contenido cada vez de polímero en la muestra. En cambio, si consideramos la entalpía de fusión únicamente del polipropileno vemos como no disminuye de manera notable al ir aumentando la cantidad de cera en la muestra y se mantiene, además, en un valor aproximadamente igual al que tiene el polipropileno puro (ver Tablas 9 y 11):

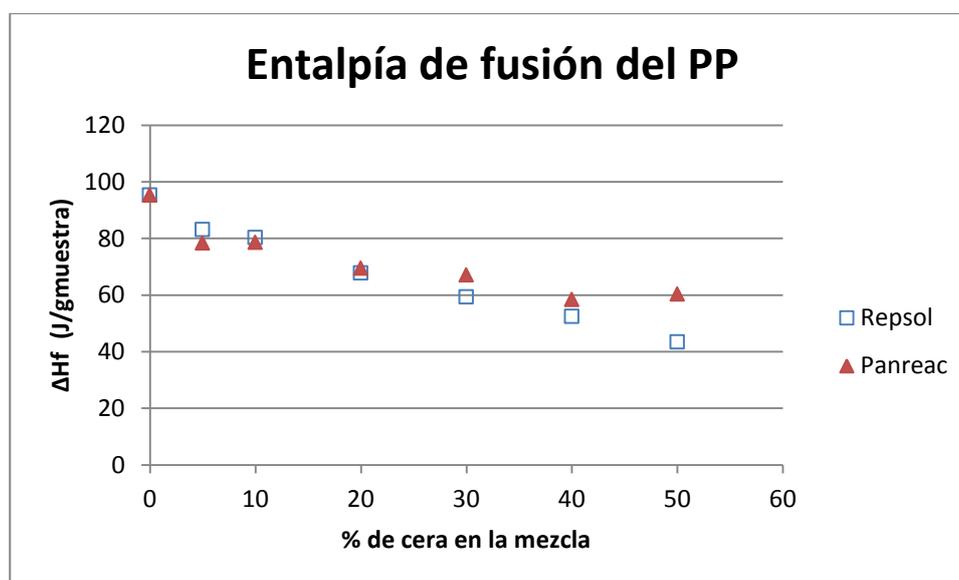


Figura 17. Entalpía de fusión del PP con mezclas de cera Panreac y cera Repsol

El segundo fenómeno relativo a la cera, análogo al anterior, es una leve desviación de la temperatura de fusión de la cera en las mezclas a medida que aumentamos en el contenido en parafina de las mismas. No obstante, se puede observar en el caso de la cera Panreac como el valor del pico de fusión de la cera pura es algo menor que el valor de la fusión de la cera cuando se encuentra mezclada con polipropileno.

En el caso de la cera Panreac se observa una ligera disminución de la entalpía de fusión a medida que aumenta el contenido de polímero de la mezcla. Esta disminución es más acusada en el caso de la cera Repsol. Este hecho sugiere que la cera podría

cocrystalizar con el polímero y/o entrar a formar parte de la región amorfa del mismo, viéndose así modificada su entalpía de fusión. En cualquier caso, las mezclas con elevados contenidos de cera siguen mostrando entalpías de fusión de la cera adecuadas para su aplicación.

5.3- Análisis termogravimétrico:

Las Figuras 18 y 19 muestran las curvas correspondientes al análisis termogravimétrico (TGA) de las mezclas de PP/Parafina tanto para cera Repsol como para cera Panreac, respectivamente:

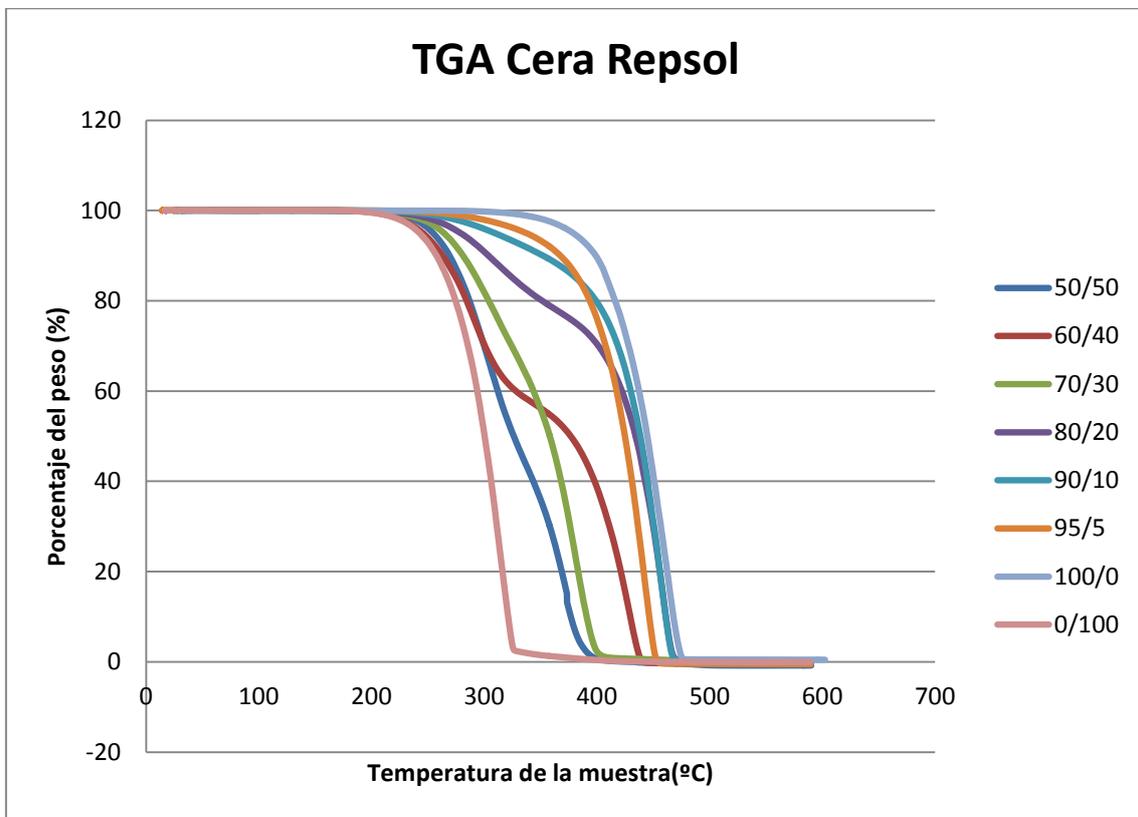


Figura 18. Análisis termogravimétrico en mezclas con cera Repsol

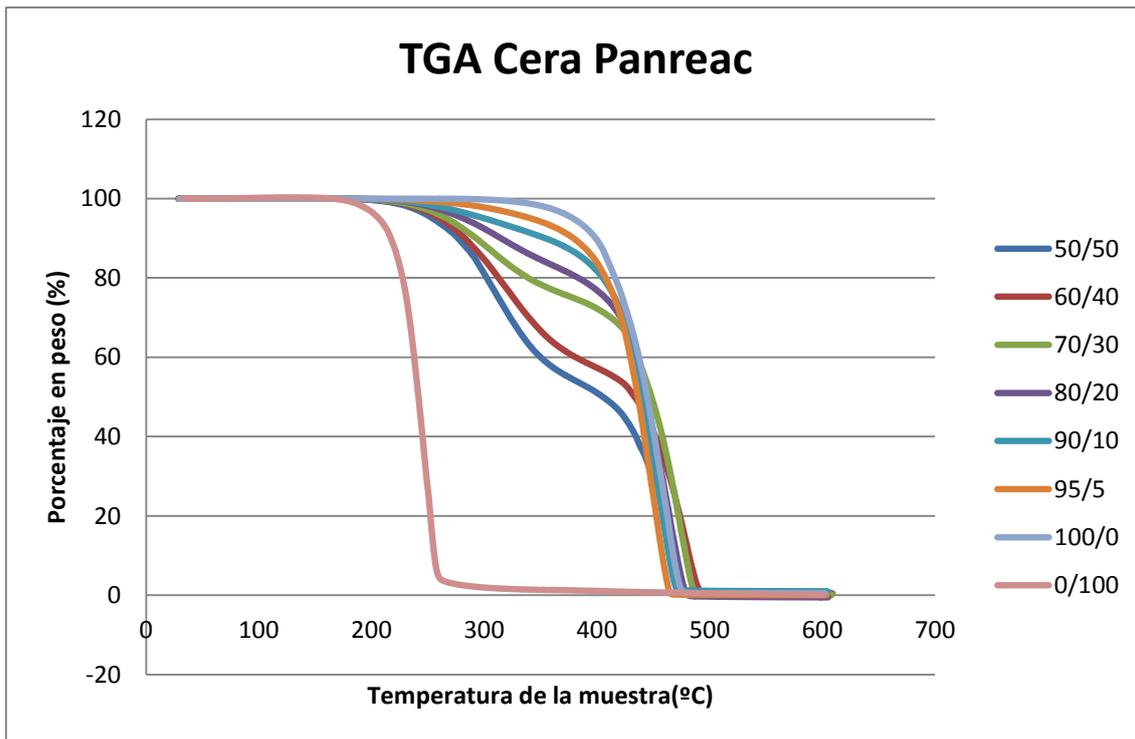


Figura 19. Análisis termogravimétrico en mezclas con cera Panreac

Para ambas gráficas podemos observar como la descomposición de la cera pura (Repsol por un lado y Panreac por el otro) al igual que la descomposición del PP puro se hace en una sola etapa.

En cambio, si nos fijamos en las mezclas hechas con cera Repsol podemos ver que las mezclas que contienen un porcentaje de PP del 50%, 60% 70%, 80% y 90% realizan su descomposición en dos etapas claramente diferenciadas (no es tan claramente apreciable en las de 70% y 90% de PP). Esto es debido a que se produce una descomposición gradual de cada uno de sus componentes. De este modo, se ve una primera caída debida a la descomposición de la cera y una segunda caída dada por la descomposición del polipropileno.

Por otro lado, si observamos la gráfica que representa las mezclas con cera Panreac podemos ver como en todas ellas se diferencia dos etapas con bastante claridad (a medida que disminuye el porcentaje de cera en la mezcla, la claridad con la que se puede observar su doble descomposición va siendo menor).

Además, para ambas gráficas podemos observar como en las mezclas la descomposición que ocurre en primer lugar (la de la cera) se produce a mayor velocidad (mayor pendiente tiene la gráfica) cuanto más contenido en cera tiene la mezcla. Además, esta primera descomposición tiene lugar a una temperatura menor cuanto más porcentaje en cera tiene la mezcla. Estos dos hechos son mucho más apreciables observando la gráfica de cera Panreac que la de cera Repsol.

Además, si observamos y comparamos la descomposición del PP con la de la cera pura podemos ver como su velocidad de descomposición, es decir, la pendiente de la curva en dicho tramo son prácticamente idénticas si bien se podría decir que algo mayor la del PP. Por otro lado, la pendiente de la descomposición de la primera etapa de las mezclas es menor que la de los componentes puros.

Se ha determinado exactamente la temperatura de inicio de la descomposición y la temperatura de finalización de la misma de todas las mezclas así como de la cera pura y del PP puro. Estos valores se toman en el punto en el que la curva se separa de la horizontal. Se muestran los datos obtenidos en la Tabla 13.

Tabla 13. Comparativa de las temperaturas de inicio y fin de descomposición para ambas ceras

| PP/Cera | T_{inicio} (°C) Repsol | T_{fin} (°C) Repsol | T_{inicio} (°C) Panreac | T_{fin} (°C) Panreac |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|
| 100/0 | 296 | 476 | 296 | 476 |
| 95/5 | 204 | 457 | 218 | 479 |
| 90/10 | 200 | 471 | 214 | 487 |
| 80/20 | 178 | 473 | 158 | 520 |
| 70/30 | 195 | 476 | 206 | 523 |
| 60/40 | 185 | 443 | 159 | 514 |
| 50/50 | 188 | 497 | 165 | 508 |
| 0/100 | 172 | 420 | 157 | 406 |

De forma general, a medida que aumentamos el contenido en cera en nuestras muestras vamos a ver cómo disminuye la temperatura de inicio de la descomposición. En el caso de una mezcla 50/50 para cera Repsol esta disminución de la temperatura de inicio de la descomposición puede ser de hasta casi 50°C. Esto se puede apreciar de forma visual en la Figura 20. Por otro lado, esta temperatura de inicio es menor en todos los casos cuando las mezclas están hechas con cera Panreac respecto a las hechas con cera Repsol:

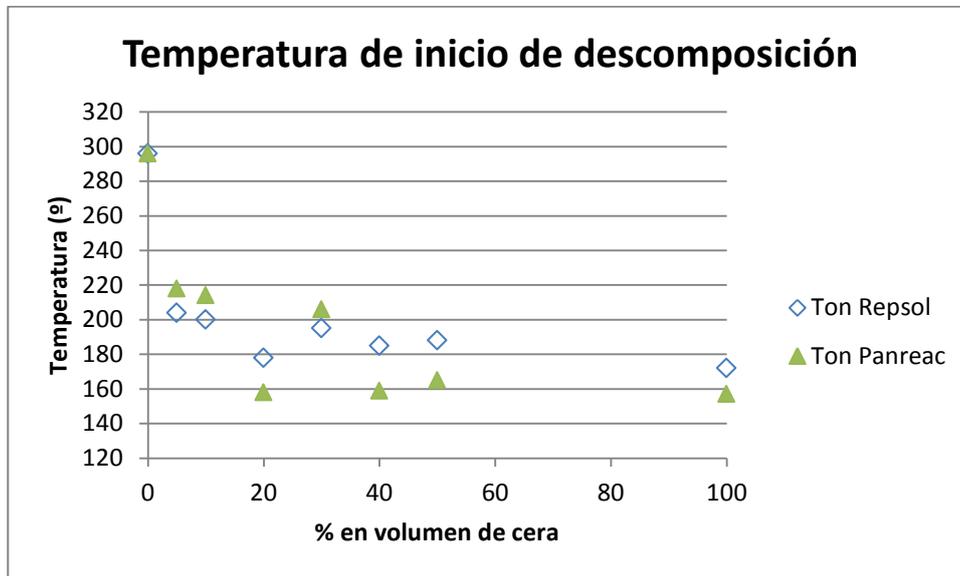


Figura 20. Temperatura de inicio de descomposición para ambas ceras

En la Tabla 14 se puede observar el intervalo de temperaturas durante el cual se ha producido la descomposición. Para calcularlo se ha utilizado la siguiente expresión:

$$\Delta T = T_{fin} - T_{inicio}$$

Tabla 14. Intervalo de descomposición para todas las mezclas con ambas ceras

| PP/Cera | $\Delta T_{\text{Repsol}} (^{\circ}\text{C})$ | $\Delta T_{\text{Panreac}} (^{\circ}\text{C})$ |
|----------------|---|--|
| 100/0 | 180 | 180 |
| 95/5 | 252 | 261 |
| 90/10 | 271 | 273 |
| 80/20 | 295 | 362 |
| 70/30 | 280 | 317 |
| 60/40 | 258 | 355 |
| 50/50 | 309 | 343 |
| 0/100 | 248 | 249 |

Podemos afirmar que el incremento de temperaturas es mayor, como tendencia general, cuanto más contenido en cera existe (mucho más apreciable en cera Panreac).

Además, se puede observar como el intervalo de degradación de los componentes puros (tanto de la cera como del polipropileno) es más estrecho que el de cualquier mezcla.

5.4- Análisis dinamomecánico:

Se va a utilizar el DMA para determinar las temperaturas de transición vítrea del polipropileno puro y de todas sus mezclas. Como ya se ha dicho anteriormente, para este ensayo es necesario fabricar probetas por medio de la prensa de platos calientes. No obstante, nos ha sido imposible conformar probetas de todas las mezclas posibles; más concretamente, las mezclas con 40% y 50% de cera eran demasiado frágiles por su alto contenido en cera como para poder fabricar una probeta con éxito. Debido a ello, carecemos de datos de DMA (al igual que posteriormente de tracción) para estas dos mezclas.

Las dos siguientes gráficas van a mostrar como varía el factor de pérdidas (tangente de delta) en el eje Y con la temperatura del ensayo para todas las mezclas y para el PP puro. La temperatura varía, como puede observarse, en un rango que abarca desde -135°C hasta 110°C.

En el caso del polipropileno puro, su temperatura de transición vítrea se sitúa en 15,6°C. Dicha temperatura es mayor que cualquiera de las temperaturas calculadas cuando forma parte de una mezcla con cera.

Se observa, además, que en las mezclas existen dos picos, es decir, dos temperaturas distintas de transición vítrea. De este modo, podemos deducir que no ha existido una gran miscibilidad entre ambos componentes de la mezcla debido a que cada componente de la mezcla sufre su propia transición vítrea a una temperatura distinta. Este primer pico asociado a la temperatura de transición vítrea de la parafina es mucho menos apreciable que el asociado al polipropileno y, además, será menos acentuado cuanto menos contenido en cera tenga la mezcla.

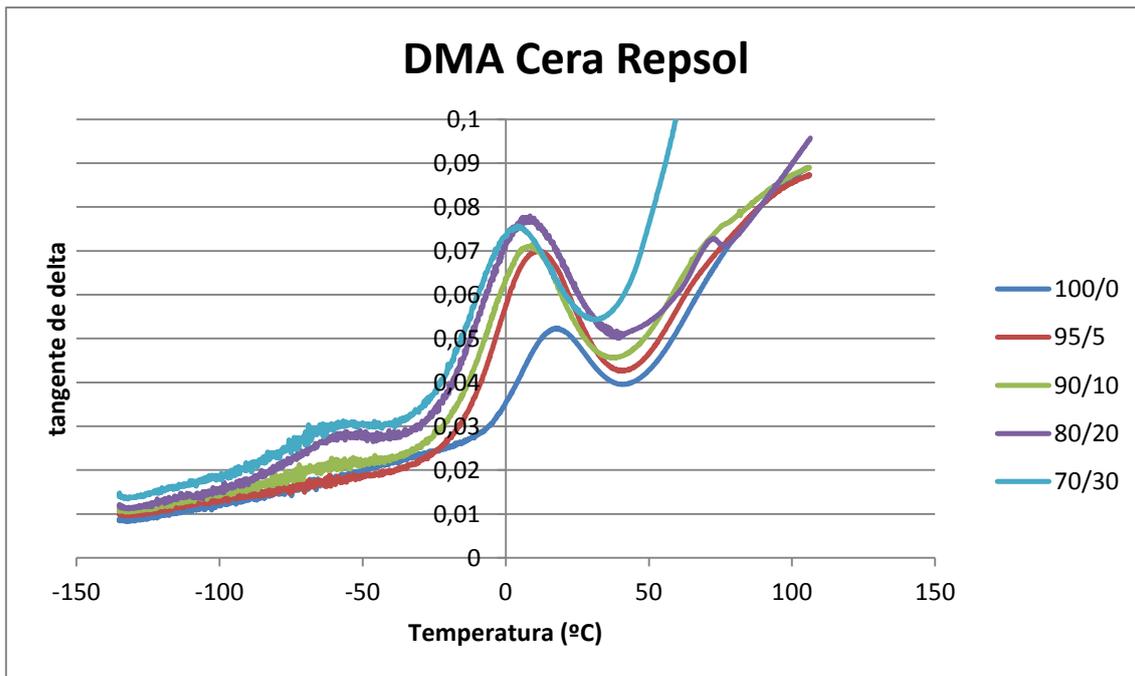


Figura 21. Evolución de la tangente de δ con la temperatura en mezclas con cera Repsol

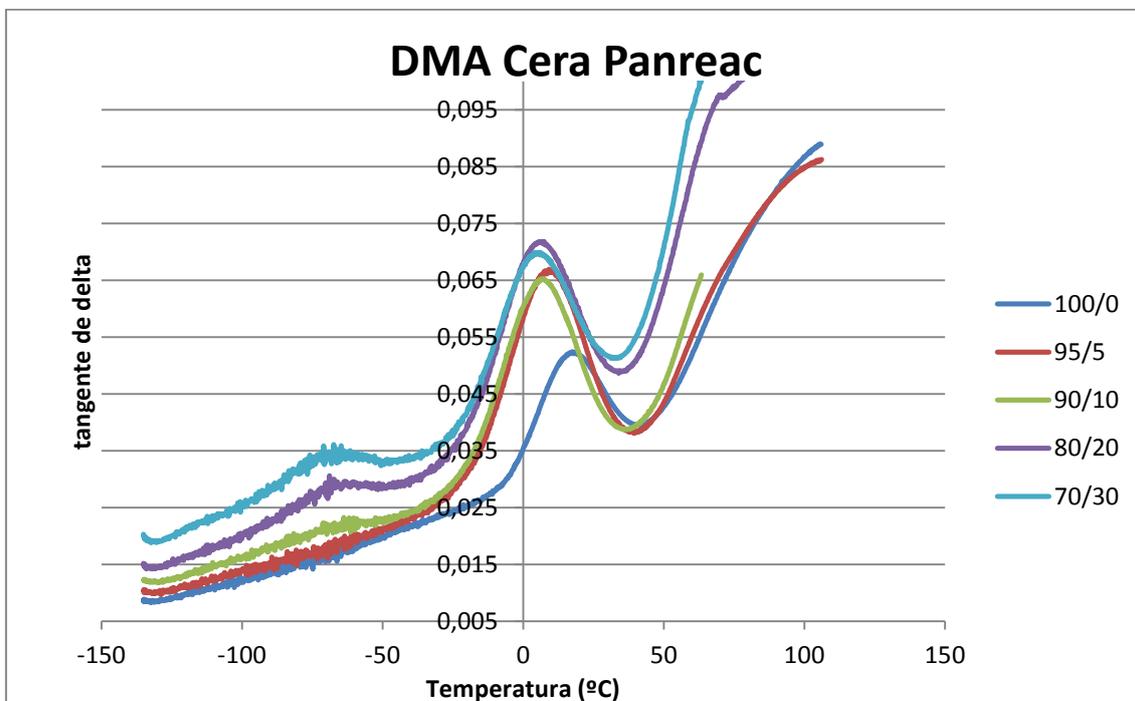


Figura 22. Evolución de la tangente de δ con la temperatura en mezclas con cera Panreac

A continuación se van a mostrar las temperaturas de transición vítrea tanto del polímero como de la parafina para mezclas de cera Repsol y de Panreac, así como para el caso del polipropileno puro:

Tabla 15. Temperatura de transición vítrea del polipropileno y la cera Panreac

| PP/Cera | T_{gPP}(°C) | T_{gcera}(°C) |
|----------------|----------------------------|------------------------------|
| 100/0 | 15,6 | - |
| 95/5 | 6,7 | No es apreciable |
| 90/10 | 4,9 | -68 |
| 80/20 | 4,0 | -69 |
| 70/30 | 2,7 | -64 |

Tabla 16. Temperatura de transición vítrea del PP y la cera Repsol

| PP/Cera | T_{gPP}(°C) | T_{gcera}(°C) |
|----------------|----------------------------|------------------------------|
| 100/0 | 15,6 | - |
| 95/5 | 9,6 | No es apreciable |
| 90/10 | 5,8 | -60,0 |
| 80/20 | 5,1 | -55,0 |
| 70/30 | 1,2 | -57,0 |

En las mezclas tanto de cera Panreac como de cera Repsol se observa una disminución del valor de la temperatura de transición vítrea del polipropileno conforme vamos aumentando el contenido en cera de la misma. Esto es debido a que la parafina se encuentra en regiones amorfas del polímero influyendo de forma considerable en la temperatura a la que tiene lugar la transición vítrea del mismo.

Por otro lado, la temperatura de transición vítrea asociada a la cera parafina no sufre ninguna variación apreciable a medida que variamos el contenido en cera de la muestra. Al sólo tener cuatro muestras de mezcla y siendo en algunas de ellas este pico inapreciable es difícil vislumbrar una tendencia clara.

A continuación se va a graficar el valor de las temperaturas de transición vítrea del polipropileno en función de su contenido en cera en la mezcla. De este modo se observará claramente la tendencia descendente que tienen las Tg conforme existe más porcentaje de cera en la mezcla:

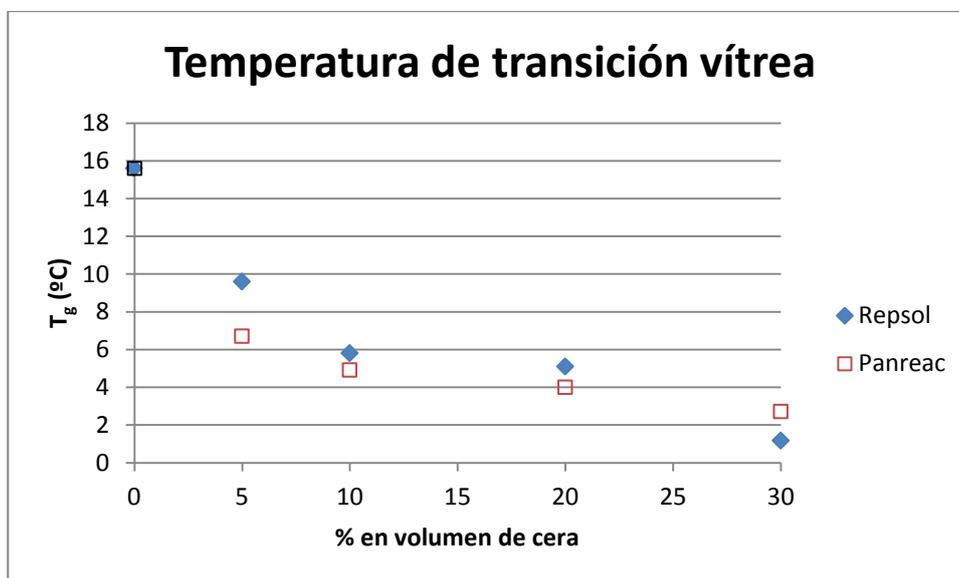


Figura 23. Temperatura de transición vítrea del polipropileno para mezclas de ambas ceras

Además, con este gráfico se puede observar la comparativa entre las mezclas hechas con cera Repsol y las hechas con cera Panreac. De este modo, la temperatura de transición vítrea será mayor cuando se trate de cera Repsol excepto en la mezcla de más contenido en parafina de todas (la de 70/30); en este caso será mayor la Tg de la mezcla hecha con cera Panreac.

5.5- Reología:

Se ha realizado un estudio reológico del polipropileno puro y de las distintas mezclas para ambas ceras. Se realizó el estudio a tres temperaturas distintas de 170°C, 180°C y 190°C. Las velocidades de cizalla utilizadas fueron de 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 y 10000 s⁻¹. En primer lugar, se va a mostrar cómo influye en el caso del polipropileno la velocidad de cizalla y la temperatura en el cálculo de la viscosidad. Como puede verse en la siguiente gráfica, a medida que aumentamos la temperatura disminuye la viscosidad mostrando un comportamiento pseudoplástico. Además, conforme aumentamos la velocidad de cizalla a una temperatura dada, la viscosidad va a disminuir debido a una orientación de las cadenas y un reordenamiento con el flujo; esto provoca una mejor homogeneidad. Estos dos hechos que se han observado ahora para el polipropileno van a ser aplicables al resto de las mezclas para ambas ceras.

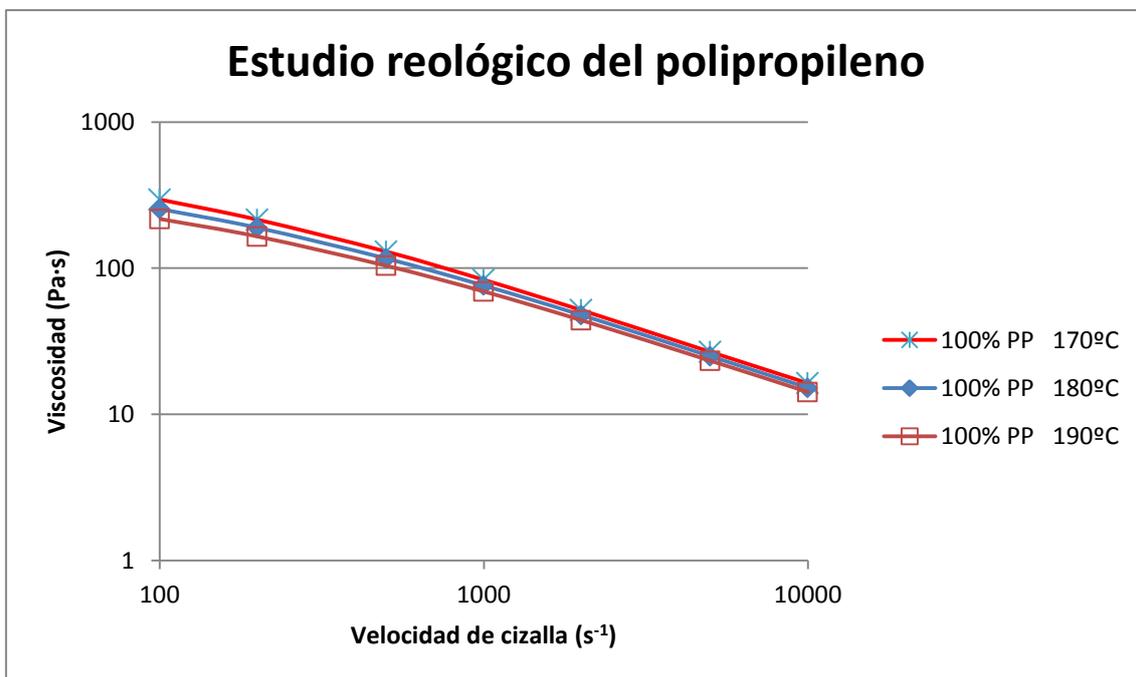


Figura 24. Ensayo de reología para el polipropileno puro

Además, la diferencia de viscosidades que se aprecian a una misma velocidad de cizalla dependiendo de la temperatura es menos apreciable a altas velocidades de cizalla.

Cabe destacar que será mayor la viscosidad cuanto más enmarañamiento exista en las cadenas de un polímero y mayor sean las fuerzas intermoleculares. Debido a ello, si aumentamos la temperatura vamos a destruir muchos enlaces intermoleculares, típicamente los más débiles, es decir, los de Van der Waals; y eso provocará que aumenten las distancias intermoleculares y con ellos disminuya la viscosidad.

En la Figura 25 se va a mostrar todos los ensayos a cada una de las velocidades de cizalla para todas las mezclas del PP con cera Repsol (se ha elegido a la temperatura de 170°C a modo de ejemplo). En este caso, al igual que ocurría para el PP puro, disminuye la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla o al aumentar la temperatura de la mezcla:

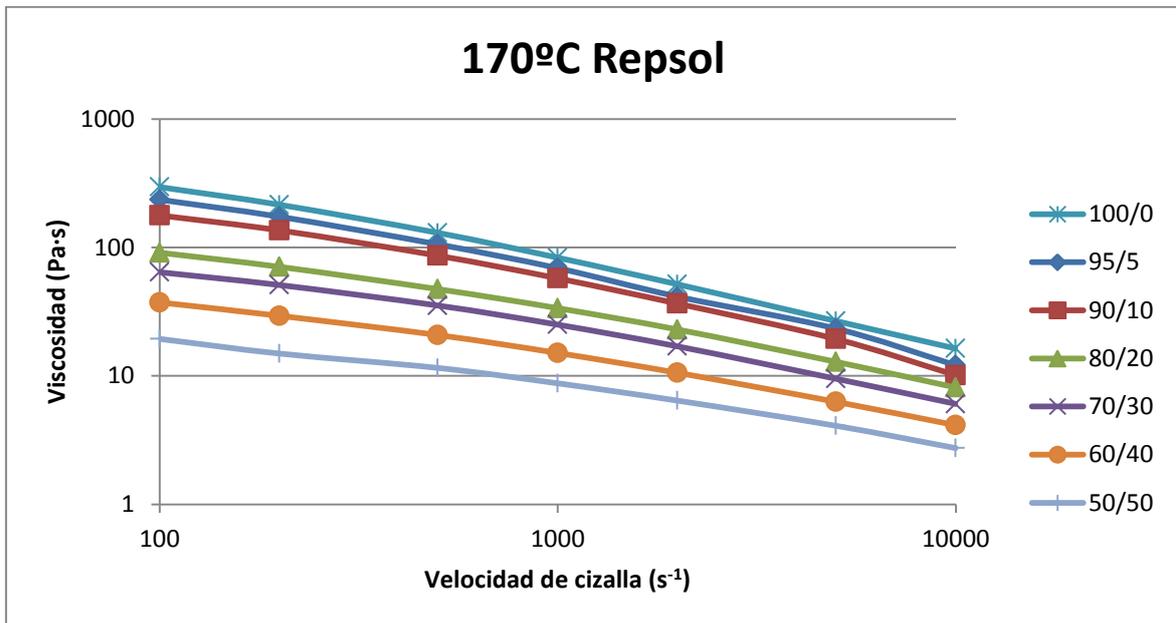


Figura 25. Ensayo de reología para las mezclas de PP con cera Repsol

-Cálculos realizados para calcular el “índice de flujo” (n):

Basándonos en la curva del logaritmo de la viscosidad frente al logaritmo de la velocidad de cizalla a distintas temperaturas podemos obtener el índice de flujo “n” para el polipropileno puro y para todas las mezclas PP/PW a distintas temperaturas para ambas ceras:

Partimos de la “Ley de potencias” de Ostwald y De Waele:

$$\eta = k \cdot \gamma^{n-1}$$

Tomamos logaritmo a ambos lados de la ecuación:

$$\lg(\eta) = \lg(\gamma^{n-1} \cdot k) \rightarrow \lg(\eta) = \lg(k) + \lg(\gamma^{n-1}) \rightarrow$$

$$\lg(\eta) = \lg(k) + (n - 1) \cdot \lg(\gamma)$$

Por tanto, la pendiente de la curva logaritmo de la viscosidad (η) frente al logaritmo de la velocidad de cizalla (γ) va a ser igual a $(n - 1)$:

$$pte = n - 1$$

Esta pendiente se va a determinar de forma experimental. Para todas las gráficas se tomará el intervalo que abarca de 1000 a 5000 s⁻¹ como intervalo de estudio. A modo de ejemplo, se calculará el índice de flujo del PP puro a la temperatura de 180°C. Para ello, se ha de graficar el logaritmo de la viscosidad frente al logaritmo de la velocidad de cizalla como se muestra en la Figura 26:

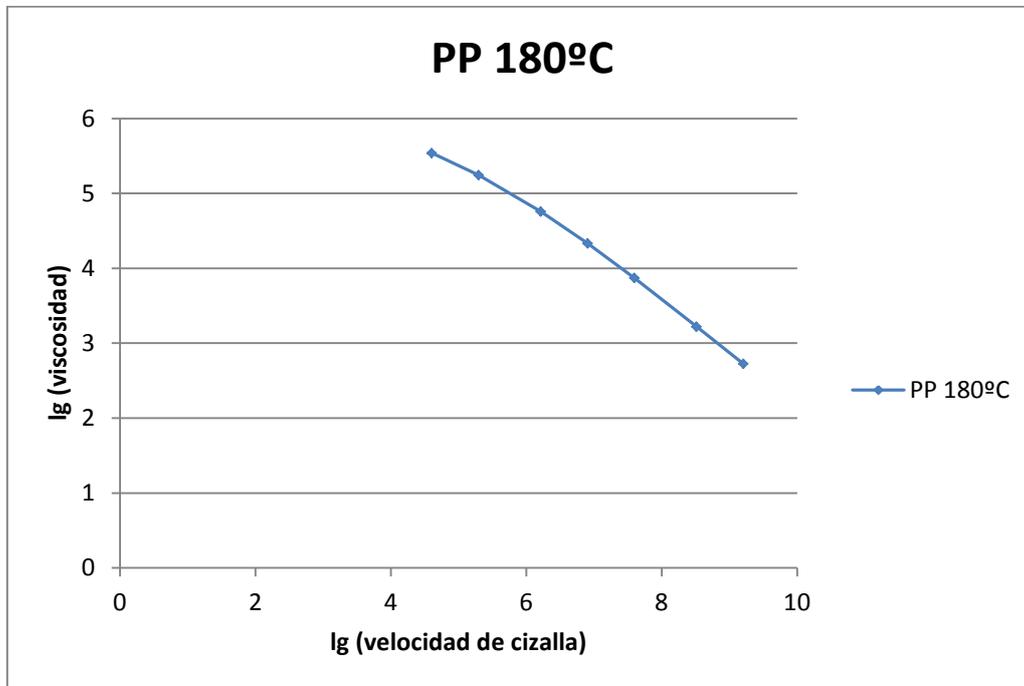


Figura 26. log(viscosidad) frente al log(velocidad de cizalla) para PP a 180°C

$$pte = \frac{3,218-4,331}{8,517-6,908} = -0,692 \rightarrow n = pte + 1 = 1 - 0,692 \rightarrow n = 0,308$$

Para el resto de las mezclas a las distintas temperaturas se va proceder de forma análoga. Las tablas 17 y 18 muestran el índice de flujo para todas las mezclas PP/PW tanto para cera Repsol como para cera Panreac, respectivamente:

Tabla 17. Índice de flujo a tres temperaturas distintas para mezclas con cera Repsol

| PP/Cera | n (170°C) | n (180°C) | n (190°C) |
|----------------|------------------|------------------|------------------|
| 100/0 | 0,295 | 0,308 | 0,322 |
| 95/5 | 0,326 | 0,335 | 0,358 |
| 90/10 | 0,324 | 0,336 | 0,355 |
| 80/20 | 0,402 | 0,407 | 0,413 |
| 70/30 | 0,398 | 0,423 | 0,463 |
| 60/40 | 0,457 | 0,496 | 0,515 |
| 50/50 | 0,527 | 0,724 | 0,704 |

Tabla 18. Índice de flujo a tres temperaturas distintas para mezclas con cera Panreac

| PP/Cera | n (170°C) | n (180°C) | n (190°C) |
|----------------|------------------|------------------|------------------|
| 100/0 | 0,295 | 0,308 | 0,322 |
| 95/5 | 0,399 | 0,372 | 0,379 |
| 90/10 | 0,352 | 0,399 | 0,391 |
| 80/20 | 0,368 | 0,384 | 0,401 |
| 70/30 | 0,389 | 0,403 | 0,427 |
| 60/40 | 0,436 | 0,483 | 0,495 |
| 50/50 | 0,531 | 0,512 | 0,539 |

Como puede observarse en las Tablas 17 y 18 el índice de flujo aumenta a medida que aumenta el contenido en cera en las mezclas (para mezclas con cera Panreac y cera Repsol). Por otro lado, dentro de una misma mezcla, a medida que aumentamos la temperatura a la cual se ha realizado el estudio va a aumentar en índice de flujo.

Dicho parámetro “n” nos da una idea del carácter pseudoplástico que tiene nuestro material en estado fundido. De este modo, cuanto más pequeño sea este parámetro más carácter pseudoplástico tendrá el material en cuestión. Debido a ello, nuestras mezclas serán más pseudoplásticas cuanto menor sea la temperatura dada una mezcla con una cantidad de cera determinada. Además, serán más pseudoplásticas cuanto menos contenido en cera tenga la mezcla a una temperatura dada.

Además, si comparamos el índice de flujo de las mezclas de cera Panreac frente a las mezclas de cera Repsol se observa muy pequeñas variaciones de este parámetro entre ambas ceras que se pueden considerar despreciables.

Para poder comparar el comportamiento reológico de ambas ceras se presenta a modo de ejemplo la Figura 27. Está gráfica compara para la temperatura de 170°C muestras con 50/50. Se ha relacionado esta mezcla porque es la que más contenido en cera tiene sabiendo que carecemos de estudios reológicos de la parafina pura.

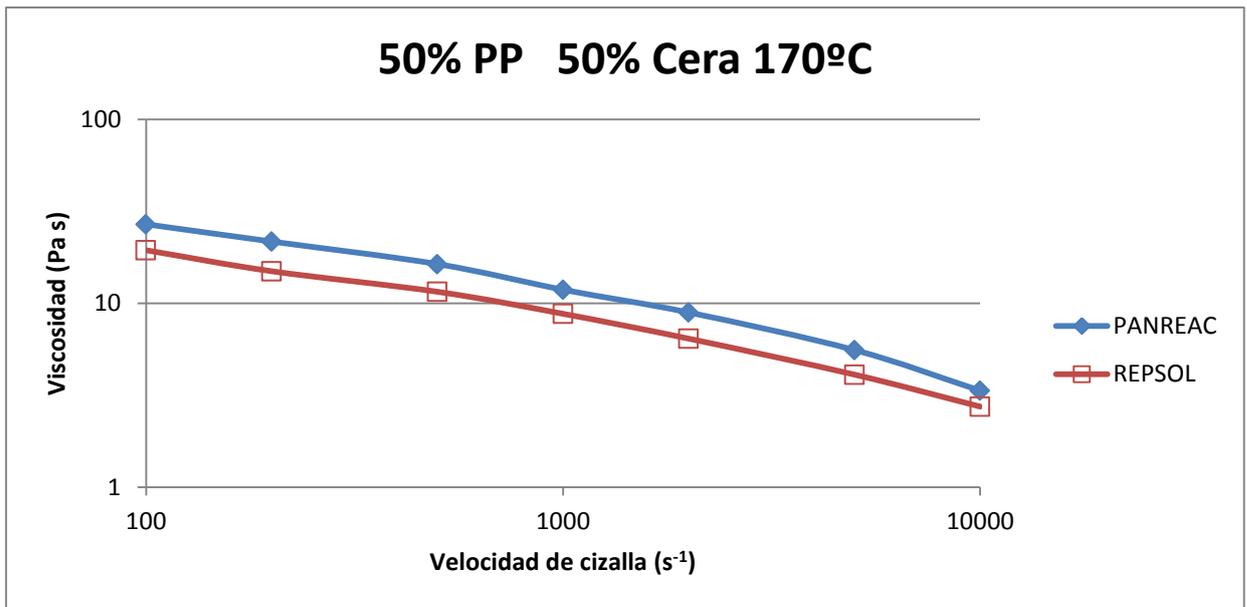


Figura 27. Ensayo de reología para mezclas 50/50 a 170°C para ambas ceras

Como se puede observar claramente a cualquier velocidad de cizalla la cera de la marca Repsol es menos viscosa que la cera de la marca Panreac. De este modo, si se hubiera procesado por otras técnicas como es el moldeo por inyección se vería favorecida la utilización de la cera Repsol frente a la Panreac al poseer esta primera una menor viscosidad.

5.6- Ensayo de tracción:

En la Figuras 28 y 29 se puede observar las curvas de tensión aplicada frente a la deformación sufrida para cada una de las probetas. Se puede ver cómo va disminuyendo el módulo de Young (pendiente de la curva tensión-deformación) a medida que aumentamos el contenido en cera y cómo va disminuyendo también la resistencia máxima (máximo valor que alcanza la curva tensión deformación) a medida que se aumenta el contenido en cera:

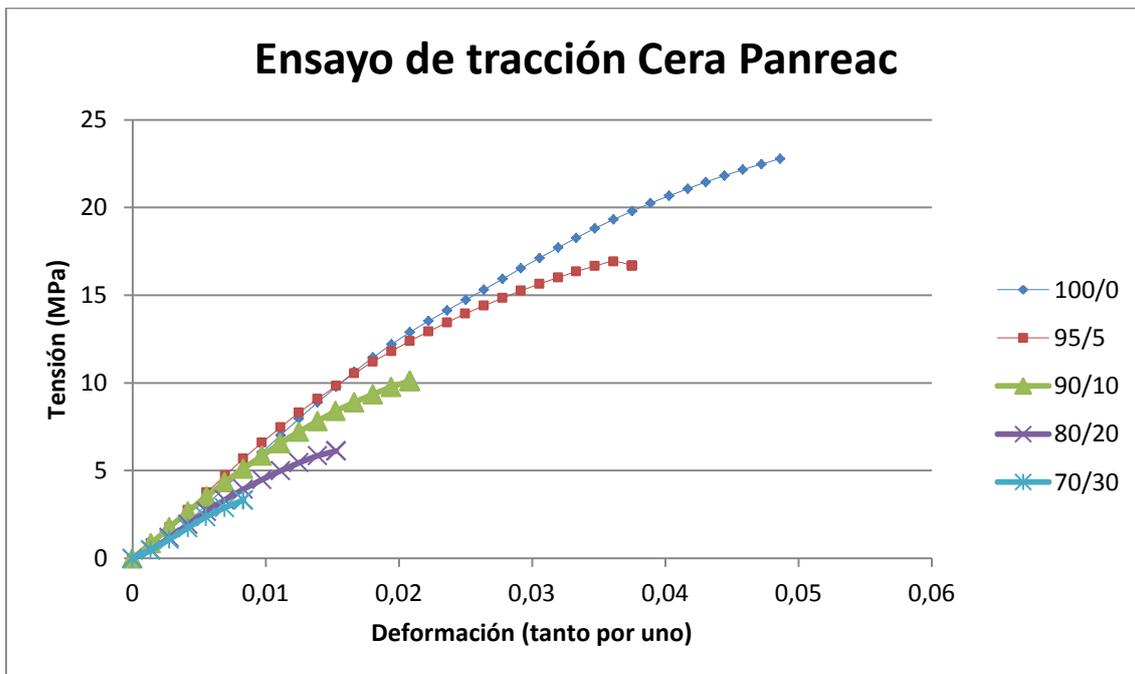


Figura 28. Curva tensión deformación para mezclas con cera Panreac

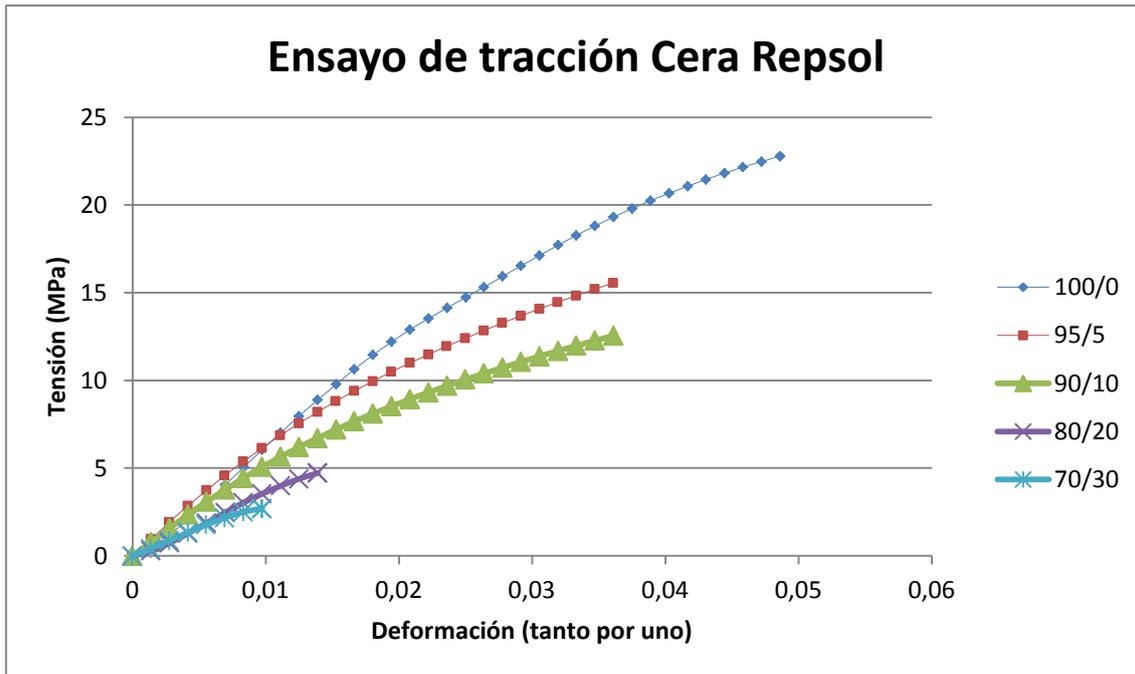


Figura 29. Curva tensión deformación para mezclas con cera Repsol

En la Tabla 19 se muestra el módulo de Young o de resistencia longitudinal (E) de cinco mezclas con contenido creciente de cera parafina Repsol y Panreac, respectivamente. Para realizar el cálculo del módulo de Young ha sido necesario coger un intervalo de medición (intentando que sea lo más lineal y amplio posible):

Por medio de la “Ley de Hooke” se sabe que:

$$\vartheta = E \cdot \epsilon \rightarrow E = \frac{\vartheta}{\epsilon}$$

Por tanto, observando la gráfica vamos a medir un incremento de tensión en el eje y ($\Delta\vartheta$) y su correspondiente incremento de deformación en el eje x ($\Delta\epsilon$). Del cociente entre ambos sacaremos el módulo de Young para cada mezcla.

Se puede observar a la luz de los datos como va a disminuir el módulo de Young a medida que aumenta el contenido en cera. Esto se debe a que la cera parafina tiene un módulo de Young muy inferior comparado con el que tiene el polipropileno.

Tabla 19. Módulo de Young para todas las mezclas con ambas ceras

| PP/Cera | E_{Panreac} (MPa) | E_{Repsol} (MPa) |
|----------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 100/0 | 616 | 616 |
| 95/5 | 521 | 582 |
| 90/10 | 555 | 504 |
| 80/20 | 511 | 401 |
| 70/30 | 450 | 327 |

En la Figura 30 se muestra cómo varía el módulo de Young con el contenido en cera de la muestra:

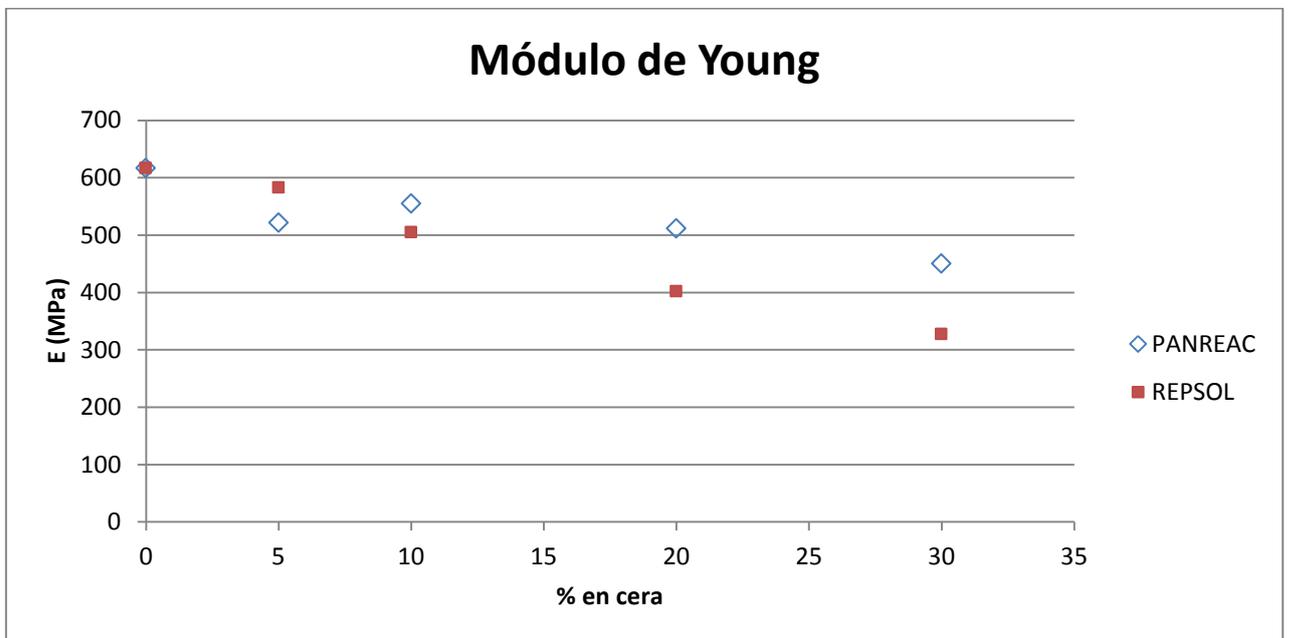


Figura 30. Módulo de Young para todas las mezclas con ambas ceras

En la Tabla 20 se muestra la máxima resistencia a tracción (RMT) de cada una de las probetas antes de su rotura. Como es lógico, a medida que se va aumentando el contenido en volumen de cera va a disminuir la resistencia a tracción (como norma general) debido a las inferiores propiedades mecánicas que tiene la cera con respecto al polipropileno.

Para realizar el cálculo de esta resistencia a tracción se ha medido en la gráfica el valor máximo de la tensión que soporta el material justo antes de su rotura.

Tabla 20. Resistencia máxima a tracción para todas las mezclas con ambas ceras

| PP/Cera | RMT_{Panreac} (MPa) | RMT_{Repsol} (MPa) |
|----------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 100/0 | 22 | 22 |
| 95/5 | 16 | 15 |
| 90/10 | 10 | 12 |
| 80/20 | 6 | 4 |
| 70/30 | 3 | 2 |

En la Figura 31 se observa la variación de la resistencia máxima a tracción con el contenido en cera de cada una de las muestras:

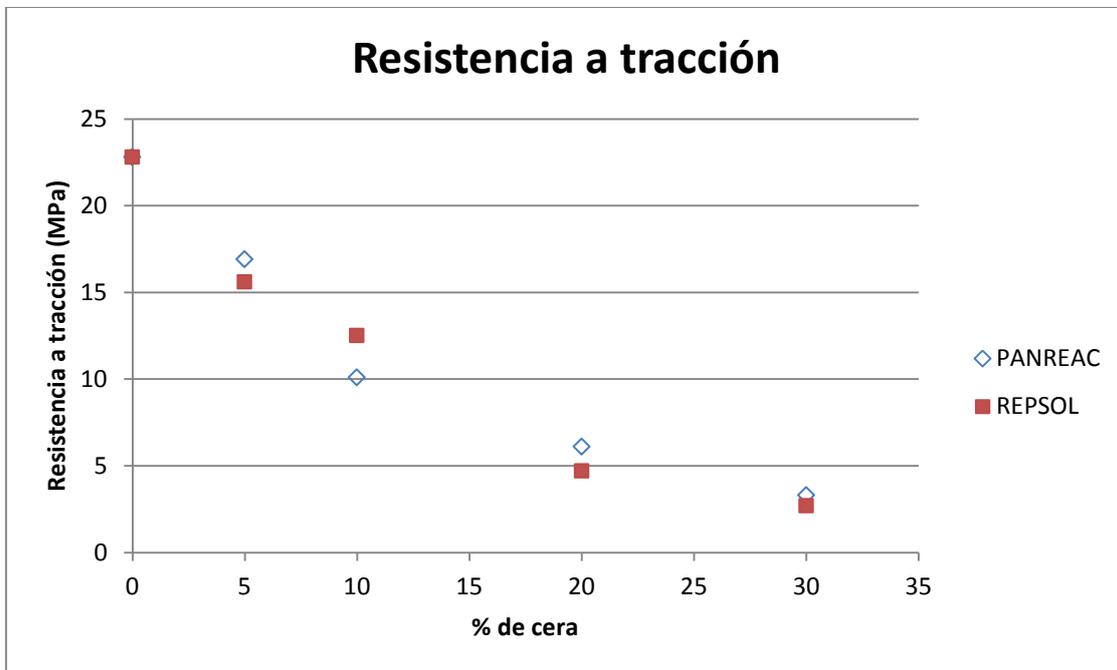


Figura 31. Resistencia máxima a tracción para todas las mezclas con ambas ceras

Capítulo 6- Conclusiones:

En el presente proyecto se ha llevado a cabo la obtención y caracterización térmica y mecánica de materiales de cambio de fase basados en cera parafina y polipropileno.

Se ha estudiado el comportamiento de dos ceras suministradas por Repsol y Panreac como materiales de cambio de fase siendo el polipropileno el componente que aporta la resistencia mecánica a la mezcla para su posterior aplicación.

Las mezclas realizadas mediante extrusión contienen cantidades crecientes de cera desde un 5% hasta un 50% en volumen y, a pesar de la diferencia existente entre las temperaturas de fusión de ambos componentes, no se detectó pérdida de cera durante el procesado. En el caso de la cera Repsol la temperatura de fusión de sitúa a 60,8°C y, en el caso de la cera Panreac, a 53,1°C, lo que va a determinar la temperatura de trabajo en cada uno de los casos. Además, ambas ceras poseen elevadas entalpías de fusión adecuadas para su empleo como PCM (alrededor de 180 J/g).

En ambos tipos de mezclas se ha observado un desplazamiento de la temperatura de fusión del polímero a medida que aumenta el contenido de cera, como consecuencia del efecto diluyente que ésta ejerce sobre el mismo. Sin embargo, en el caso de la cera no se ha observado una variación relevante en su temperatura de fusión.

Mediante reología capilar se observó que las mezclas presentaban un comportamiento pseudoplástico adecuado para su procesado mediante otras técnicas como el moldeo por inyección que aportaría ventajas importantes como una sencilla automatización y mejora en las propiedades mecánicas de las piezas.

Como consecuencia de la técnica de procesado que se ha empleado (compactación en platos calientes), los inconvenientes a la hora de desmoldear las piezas limitan la obtención de muestras con altos contenidos de cera. Sin embargo, aquellas muestras que poseen un mayor contenido de cera (y en consecuencia una mayor capacidad de absorción de calor latente por unidad de volumen) serán las más adecuadas para la aplicación, siempre y cuando cumplan con unos requisitos mínimos de resistencia mecánica.

Se determinó la temperatura de transición vítrea de ambos componentes de la mezcla mediante DMTA revelando que no existe miscibilidad entre ellos.

Los ensayos mecánicos llevados a cabo muestran una disminución de la resistencia máxima a tracción de la mezcla a medida que aumenta la cantidad de cera. Por otro lado se calculó que el módulo de Young del polímero es 616 MPa y, en el caso de mezclas con un 30% en volumen de cera, este valor disminuye hasta casi un 60%.

A la vista de los resultados se considera que ambas ceras son adecuadas como materiales de cambio de fase. Sin embargo, la cera Repsol que se suministra directamente como subproducto del refino del petróleo sin haber sido sometida a complejos tratamientos de purificación, se plantea como una buena alternativa debido a su bajo coste.

Capítulo 7- Bibliografía:

- [1] B. Zalba; J.M. Marín; L.F. Cabeza; H. Mehling; “*Review of thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications*”. Departamento de Ingeniería Mecánica, campus politécnico de Zaragoza, España (2003)
- [2] Pinel, P ; Cruickshank, CA ; Beausoleil-Morrison, I ; Wills, A. RENEWABLE & SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS 15 (7) 3341-3359 (2011)
- [3] <http://www.textoscientificos.com/quimica/acidoss-grasos>
- [4] <http://www.famaf.unc.edu.ar/~gcas/termo1/clases/node67.html>
- [5] <http://www.microteklabs.com/phasechange.html>
- [6] <http://www.climatewell.com/es.html>
- [7] A. Oliver Ramírez, Integración de materiales de cambio de fase en placas de yeso reforzadas con fibras de polipropileno aplicación a sistemas de refrigeración y calefacción pasivos para almacenamiento de calor latente en edificios. Tesis Doctoral UPM (2009).
- [8] www.mateo.ntc.zcu.cz/doc/articulo0.doc
- [9] J.A. Molefi; A.S. Luyt; I. Krupa; “*Comparison of LDPE, LLDPE and HDPE as matrices for phase change materials based on a soft Fischer-Trpsch paraffin wax*”. *Thermochimica Acta*. 4 de junio de 2009
- [10] I. Krupa; G. Miková; A.S. Luyt; “*Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends*”. *European polymer journal*. Mayo de 2007
- [11] W. Mhike; W.W. Focke, J.P. Mofokeng; A.S. Luyt; “*Themally conductive*” *phase-change materials for energy storage on low-density polyethylene, soft Fischer-Tropsch and graphite*”. *Thermochimica Acta*. 14 de agosto de 2011

[12] Bo He; F. Setterwall; *“Technical grade paraffin waxes as phase change materials for cool thermal storage and cool storage systems capital cost estimation”* *Energy, conversion & management*. 28 de agosto de 2000

[13] <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polipropileno/aplicaciones>

[14] <http://www.quiminet.com/articulos/todo-acerca-del-polipropileno-4455.htm>

[15] <http://www.quiminet.com/articulos/todo-acerca-del-polipropileno-4455.htm>

[16] J. Areizaga, M. Cortázar, J. M. Elorza, J. J. Iruin. “Polímeros”, Editorial Síntesis, Madrid, España (2002)

[17] E.Rodríguez, “Desarrollo del proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de ferritas blandas utilizando sistemas ligantes termoplásticos y termoestables. Tesis doctoral UC3M (2007)