

# **"FRACTURA DE COMPUESTOS POLIPROPILENO-TALCO"**

Memoria presentada por José Ignacio Velasco Perero para optar al grado de  
Doctor en Ciencias, especialidad Química.



**BIBLIOTECA RECTOR GABRIEL FERRAT**  
Campus Nord

**DEPARTAMENT DE CIÈNCIES DELS MATERIALS I ENGINYERIA  
METAL·LÚRGICA**

**E.T.S.E.I.B.**

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA**

**BARCELONA, MAYO DE 1996**



# SUMARIO

CAPÍTULO 1:	INTRODUCCIÓN	1
1.1.-	Objetivos	5
1.2.-	Antecedentes	7
1.2.1.-	Polipropileno	7
1.2.2.-	Compuestos de polipropileno con partículas rígidas	9
1.2.3.-	Consideraciones relativas a la interfase partícula-matriz	13
CAPÍTULO 2:	REVISIÓN TEÓRICA	17
2.1.-	La acción de refuerzo en los compuestos con partículas	19
2.1.1.-	Modelos para la predicción del módulo de Young	20
2.1.1.1.-	Compuestos con partículas esféricas	21
2.1.1.2.-	Compuestos con fibra corta	26
2.1.1.3.-	Compuestos con partículas anisotrópicas	28
2.1.1.4.-	Efecto de la interfase	31
2.1.2.-	Modelos para la predicción de la resistencia	32
2.1.2.1.-	Compuestos con fibra corta	33
2.1.2.2.-	Compuestos con partículas	34
2.1.2.3.-	Efecto de la interfase	35



---

<b>CAPÍTULO 4:</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTALES</b>	<b>69</b>
4.1.-	Preparación de probetas	71
4.1.1.-	Probetas de tracción	71
4.1.2.-	Probetas de flexión	72
4.1.3.-	Probetas de compresión	72
4.1.4.-	Probetas para los ensayos de la Mecánica de la Fractura	73
4.2.-	Caracterización inicial de los compuestos	74
4.2.1.-	Determinación de la composición en peso de talco	74
4.2.2.-	Medida de la densidad	75
4.2.3.-	Determinación de la composición en volumen	76
4.2.4.-	Determinación del índice de fluidez (MFI)	76
4.2.5.-	Determinación de la temperatura de reblandecimiento VICAT	77
4.2.6.-	Determinación de la temperatura de flexión bajo carga (HDT)	77
4.2.7.-	Espectrofotometría infrarroja (FT-IR)	78
4.3.-	Caracterización morfológica	79
4.3.1.-	Microscopía óptica	79
4.3.2.-	Microscopía electrónica de barrido	79
4.4.-	Caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	80
4.4.1.-	Ensayos dinámicos de fusión y cristalización	80
4.4.2.-	Ensayos de cristalización isotérmica	81
4.4.3.-	Ensayos de fusión tras cristalización isotérmica	83
4.4.4.-	Cinética de cristalización no isotérmica	84
4.5.-	Caracterización mecánica	87
4.5.1.-	Ensayo de tracción	87
4.5.2.-	Ensayo de compresión	88
4.5.3.-	Ensayo de flexión	90

4.6.- Ensayos de la Mecánica de la Fractura	93
4.6.1.- Ensayos a baja velocidad de deformación	93
4.6.1.1.- Determinación de $K_{IC}$ y $G_{IC}$ . Aplicación de la LEFM	93
4.6.1.2.- Determinación de $J_{IC}$ . Aplicación de la EPFM	97
4.6.2.- Ensayos a alta velocidad de deformación. Impacto	102
4.6.2.1.- Aplicación de la LEFM	106
4.7.- Fractografía	109
<b>CAPÍTULO 5:                      RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>111</b>
5.1.- Resultados de la caracterización inicial	113
5.1.1.- Composición en peso de talco	114
5.1.2.- Densidad de los compuestos	115
5.1.3.- Composición en volumen de talco	116
5.1.4.- Evidencia FT-IR de la modificación superficial del talco	117
5.1.5.- Índice de fluidez (MFI)	120
5.1.6.- Temperatura de reblandecimiento VICAT	122
5.1.7.- Temperatura de flexión bajo carga (HDT)	124
5.2.- Análisis de la morfología	127
5.2.1.- Polipropileno	127
5.2.2.- Talco	132
5.2.3.- Compuestos inyectados PP-talco	136
5.3.- Resultados del análisis térmico	139
5.3.1.- Comportamiento frente a procesos de cristalización y fusión	139
5.3.2.- Cinética de cristalización isotérmica. Parámetros de Avrami	145
5.3.3.- Análisis de la fusión tras cristalización isotérmica	149

5.3.4.- Cinética de cristalización no isotérmica. Actividad del talco	153	
5.4.- Resultados de la caracterización mecánica	157	
5.4.1.- Comportamiento a tracción	157	
5.4.1.1.- Módulo elástico	159	
5.4.1.2.- Resistencia a la tracción	165	
5.4.2.- Comportamiento a compresión	173	
5.4.3.- Comportamiento a flexión	176	
5.5.- Resultados del estudio de la fractura	179	
5.5.1.- Fractura a baja velocidad de deformación	179	
5.5.1.1.- Análisis elástico-lineal	179	
5.5.1.2.- Análisis elastoplástico	189	
5.5.2.- Fractura a alta velocidad de deformación. Impacto	196	
5.5.2.1.- Análisis elástico-lineal	196	
5.5.3.- Micromecanismos de deformación y fractura. Análisis fractográfico	204	
5.5.3.1.- Baja velocidad de deformación	204	
5.5.3.1.- Alta velocidad de deformación	214	
CAPÍTULO 6:	<b>DISCUSIÓN GENERAL</b>	217
CAPÍTULO 7:	<b>CONCLUSIONES</b>	223
CAPÍTULO 8:	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	229



Fractura de Compuestos Polipropileno-Talco

# INTRODUCCIÓN

**1**



## CAPÍTULO I

# INTRODUCCIÓN

El polipropileno (PP) y sus compuestos cargados con talco son, hoy en día, utilizados en numerosas aplicaciones dentro de sectores industriales como el automóvil, electrodomésticos y jardinería, entre otros. Su volumen de producción y de consumo es de los más elevados de todo el sector del plástico. Así, en 1994 la producción mundial de plástico fue de 82 millones de toneladas, de las cuales 12 fueron de polipropileno. Por lo que respecta al consumo, las cifras son semejantes, el consumo mundial de plásticos en 1994 fue de 70 millones de toneladas, de las cuales 10 fueron de polipropileno [ANAIP, 1995]. Dentro del mercado europeo de los plásticos cargados, el talco ocupa el segundo lugar por detrás del carbonato cálcico [Vink, 1990], pero es el mineral más utilizado como carga para el polipropileno [Schlumpf, 1990-a].

La incorporación de cargas minerales a matrices termoplásticas se realizó inicialmente para abaratar los costes, pero al igual que sucede en los plásticos reforzados con fibras, la incorporación de partículas ocasiona cambios relevantes en las propiedades del material, tanto a nivel macroscópico como microscópico. Estas modificaciones, por lo tanto, deben estudiarse para un mejor aprovechamiento del material. En este sentido, los fabricantes de materia prima ofrecen cada vez un mayor número de productos basados en mezclas de polímeros, polímeros cargados y combinaciones de los anteriores, que presentan nuevas combinaciones de propiedades dirigidas a aplicaciones determinadas.

Cuando se selecciona un material plástico para una aplicación concreta, las propiedades mecánicas suelen ser las más relevantes. En el caso del polipropileno, su bajo precio y alta tenacidad determinan su utilización. Sin embargo, el aumento de

rigidez causado por la incorporación a la matriz de una carga o refuerzo, suele venir acompañado por una disminución de la tenacidad. La optimización del binomio rigidez-tenacidad centra actualmente los esfuerzos de la investigación en materiales plásticos.

De un modo general, el talco imparte al polipropileno una mayor rigidez, lo que permite una disminución de los espesores de las piezas; la productividad también puede incrementarse gracias a la disminución del calor específico y al aumento de la conductividad térmica del conjunto. Asimismo se aumenta la temperatura de deformación por calor (HDT), se mejora la estabilidad dimensional en las piezas, pues se restringe la contracción del polipropileno, y se mejora su comportamiento frente a la fluencia. Sin embargo, el talco está considerado como una carga de bajo refuerzo mecánico para el polipropileno [Mascia, 1974] en comparación con otras cargas, como la mica o el vidrio.

El paso de carga a refuerzo es un proceso continuo, y es difícil encontrar la línea de separación entre ambos comportamientos, puesto que los procesos de deformación micromecánicos son básicamente los mismos en ambos casos, al igual que los efectos de la geometría de la partícula, orientación o tratamiento superficial.

Las propiedades mecánicas y de fractura de los plásticos cargados dependen de muchos factores, unos propios de la matriz y del mineral, y otros propios de las condiciones de transformación. Entre los primeros cabe destacar el porcentaje de carga añadido, la morfología de las partículas (forma y tamaño), la rigidez y resistencia del mineral y de la matriz, y la compatibilidad interfacial entre ambos. Estos factores afectan de un modo directo a las propiedades mecánicas del material, pero además, la incorporación de una carga mineral a una matriz termoplástica puede influenciar indirectamente las propiedades del conjunto, por medio de modificaciones microestructurales en la matriz. Así, la morfología cristalina del polipropileno se ve afectada por la presencia de partículas con carácter nucleante, como las de talco, que por tanto hacen cambiar las propiedades mecánicas de la matriz y en consecuencia las del compuesto. Asimismo, la polaridad relativa y el tamaño de las partículas condiciona el grado de dispersión de éstas en el seno de aquella, y en consecuencia también las propiedades mecánicas del compuesto. La energía superficial de las partículas determina su grado de humedecimiento por la matriz, y por lo tanto la superficie de contacto efectiva para transmitir tensiones. En este sentido, la resistencia de la interfase partícula-matriz suele incrementarse mediante tratamientos superficiales de las partículas con agentes de acoplamiento.

En cuanto a las condiciones de transformación, éstas afectan a la dispersión de las partículas en el seno de la matriz y determinan el grado de orientación, tanto de las cadenas macromoleculares del polímero como de las partículas, es decir, afectan a la anisotropía del compuesto. Asimismo, las condiciones de enfriamiento influyen enormemente en la morfología de una matriz semicristalina.

En cualquier caso, no debe olvidarse el comportamiento viscoelástico de los plásticos, que hace depender sus propiedades mecánicas de la temperatura y de la velocidad de deformación.

## 1.1.- OBJETIVOS

La presente tesis pretende contribuir al conocimiento de los mecanismos de deformación y fractura de los compuestos PP-talco moldeados por inyección, materiales ampliamente utilizados por su óptima relación entre prestaciones y precio. La principal peculiaridad de estos materiales estriba en la particular morfología laminar del mineral, que hace que las piezas moldeadas presenten un elevado grado de anisotropía por orientación de las partículas. Esta característica proporciona al talco ciertas propiedades de refuerzo en el PP, intermedias entre las de las partículas esféricas y las de la fibra corta. En este trabajo se analiza esta acción de refuerzo, en base al porcentaje de talco dispersado en el PP y a la naturaleza de la interfase.

Debido a los numerosos factores que condicionan su comportamiento mecánico se requiere, para la realización de un estudio eficaz en estos materiales, seleccionar sólo ciertas variables, procurando mantener constantes en lo posible el resto de factores. En la presente tesis se eligieron como variables de trabajo la concentración de talco en el compuesto y el grado de adhesión entre las partículas de talco y la matriz de PP, el cual fue alterado por medio de un tratamiento superficial del mineral, previo a la mezcla, con un agente de acoplamiento de tipo silano. El estudio de la fractura, y la caracterización mecánica de todos los compuestos, se llevó a cabo a diferentes velocidades de deformación, pues la naturaleza viscoelástica del PP hace depender sustancialmente su comportamiento de esta variable.

Para garantizar en lo posible una buena uniformidad y la posibilidad de comparación de resultados entre todas las mezclas objeto de estudio, se empleó una misma matriz de polipropileno homopolímero isotáctico y un mismo talco laminar en todas ellas. Asimismo, las condiciones de preparación de las mezclas (extrusión) y de obtención

de las probetas para los ensayos (inyección), se mantuvieron constantes para todos los materiales. Todos los resultados presentados en esta tesis, relativos a los compuestos PP-talco, se comparan con los correspondientes al PP sin cargar, utilizado como matriz en las mezclas.

El trabajo que se presenta en esta tesis se ha estructurado en cuatro partes diferenciadas:

A) Una primera parte que corresponde a la preparación y caracterización inicial de los compuestos PP-talco. Incluye la dispersión de las distintas fracciones de talco elegidas, tanto natural como funcionalizado con agentes de acoplamiento, en el seno de la matriz de PP. Una vez granceadas las distintas composiciones, se moldearon por inyección las probetas para los ensayos mecánicos. Los materiales preparados se caracterizaron por su densidad, fracción en peso y volumen de partículas, índice de fluidez (MFI), temperatura VICAT y temperatura de deformación por calor (HDT). Asimismo se ha analizado la acción del agente de acoplamiento silano sobre la superficie del talco, mediante técnicas de espectroscopía de infrarrojo (IR).

B) Una segunda parte en la que se analiza la morfología de los compuestos y su cristalización, por ser éstos dos factores diferentes de la composición que también influyen en la fractura del polipropileno. Por un lado, la naturaleza laminar de las partículas de talco y la preparación de las probetas por inyección determinan una compleja morfología, que va a condicionar el modo de fractura de las muestras. Este análisis morfológico se ha realizado por microscopía electrónica de barrido. Por el otro lado, dada la naturaleza semicristalina del polipropileno, la incorporación de partículas con capacidad nucleante, como es el talco, así como el tratamiento superficial de éste con los silanos, pueden afectar cualitativa y cuantitativamente a la cristalinidad del polipropileno, y condicionar, por tanto, su comportamiento a la fractura. El estudio de la cristalización, tanto dinámica como isotérmica, de los compuestos, se llevó a cabo mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Asimismo, la morfología cristalina del PP se pudo observar por microscopía óptica de transmisión con luz polarizada.

C) Una tercera parte consistente en la caracterización mecánica clásica de los compuestos PP-talco preparados, en la que se analiza la efectividad del talco como agente de refuerzo mecánico para el polipropileno, mediante ensayos de tracción, flexión y compresión, poniendo particular hincapié en los valores del módulo de Young y de la resistencia a la tracción. Los resultados experimentales se comparan con los que predicen los principales modelos de la literatura, tanto teóricos como

semiempíricos, para materiales compuestos con partículas y con fibra corta.

D) La última parte abarca el estudio de la fractura de los compuestos PP-talco. Para ello, se realizaron ensayos específicos de la Mecánica de la Fractura (elástico-lineal y elastoplástica), a partir de los cuales se determinaron los parámetros de la fractura característicos. Estas experiencias se llevaron a cabo a dos niveles diferentes de velocidad de deformación; a baja velocidad, mediante ensayos estáticos, y a alta velocidad, mediante un equipo pendular de impacto instrumentado. Los experimentos se llevaron a cabo siguiendo, básicamente, los protocolos de la Sociedad Europea de Integridad Estructural (ESIS). Asimismo, se ha realizado un análisis fractográfico, mediante microscopía electrónica de barrido, para caracterizar los micromecanismos actuantes en la deformación y fractura de los compuestos, y para analizar su relación con los resultados encontrados.

La discusión de resultados se ha efectuado sobre la base de las características morfológicas y estructurales observadas en los compuestos.

## 1.2.- ANTECEDENTES

En los siguientes apartados se resumen algunas de las principales investigaciones reportadas en la literatura, relativas a aspectos relevantes relacionados con el comportamiento a la fractura del PP y de sus compuestos cargados.

### 1.2.1.- POLIPROPILENO

El polipropileno (PP) es un polímero semicristalino. Sus propiedades mecánicas no sólo vienen determinadas por sus características moleculares [Monasse, 1995], sino por su estructura cristalina [Varga, 1995] y por la morfología que se induce en su procesado [Fujiyama, 1995].

Los efectos de los parámetros moleculares del PP sobre sus propiedades mecánicas han sido ampliamente estudiados en base a medidas de su resistencia a la tracción y en menor grado sobre su tenacidad a fractura [Casiraghi, 1980; Hoffmann, 1982; Friedrich, 1983], y han sido recopilados por Savadori [1985]. En estos trabajos, un incremento de la masa molecular media del PP se relaciona con un mayor enmarañamiento de cadenas en la fase amorfa, lo que mejora la unión entre las

lamelas y entre las esferulitas, condicionando el modo de fallo del PP. Karger-Kocsis [1989 y 1991] ha estudiado la influencia de la masa molecular media del PP en la propagación de grietas por fatiga, encontrando que la tenacidad a fractura aumenta al hacerlo la masa molecular.

Tradicionalmente se vienen realizando numerosos esfuerzos para relacionar determinadas características estructurales del PP con sus propiedades macroscópicas. Estas investigaciones se han enfocado, principalmente, hacia los efectos del tamaño esferulítico, por la similitud que éste presenta con los granos de los metales, sobre los cuales se dispone suficiente información. Así, se ha correlacionado [Greco, 1986 y Wright, 1988] el aumento de la cristalinidad y el tamaño esferulítico del PP con el incremento de su módulo elástico. Según Friedrich [1979] la resistencia a la cedencia (*yield*) del PP pasa por un máximo en función de su tamaño esferulítico, relacionando dicho máximo con una transición desde la cedencia intraesferulítica hasta la descohesión interesferulítica. Este modelo ha sido posteriormente completado por Schultz [1993] quien establece que el máximo de cualquier propiedad mecánica del PP, como función de su tamaño medio esferulítico, es causado por mecanismos de deformación competitivos, esto es, si durante la aplicación de la carga se alcanza primero una deformación crítica en el interior de la esferulita o por el contrario se alcanza en sus contornos.

En base a las anteriores ideas, y por analogía con los metales, Friedrich [1978] y Hornbogen [1980] establecieron un modelo general para estimar la energía de fractura de PP con estructura esferulítica gruesa (alcanzada mediante enfriamiento lento). En estas condiciones la contracción volumétrica es importante, y la fractura del PP transcurre a través de los débiles contornos esferulíticos, resultando valores bajos de la energía y tenacidad a fractura. Por el contrario, cuando el PP presenta una fina estructura esferulítica, Friedrich [1978 y 1979] reporta elevados valores de tenacidad a fractura.

La morfología resultante en el PP moldeado por inyección es especialmente interesante. Las particulares condiciones de alta cizalla durante el flujo del fundido y las condiciones térmicas durante el enfriamiento le inducen una estructura en capas (*skin-core*), en la cual el tipo, tamaño y orientación de la fase cristalina cambian gradualmente desde la piel (*skin*) hasta el núcleo (*core*) de la pieza. Se ha encontrado [Karger-Kocsis, 1989] que la capa más cizallada contiene un significativo número de esferulitas  $\beta$ , siendo ésta la zona más débil, con una baja resistencia al impacto [Murphy, 1987 y 1988].

## 1.2.2.- COMPUESTOS DE POLIPROPILENO CON PARTÍCULAS RÍGIDAS

La composición química, la pureza, la forma, el tamaño medio y la distribución de tamaños de partícula, el área superficial específica, la energía libre superficial y las propiedades térmicas de las partículas empleadas como carga en el PP condicionan [Pukánszky, 1995], en mayor o menor grado y de forma directa o indirecta, las propiedades mecánicas de sus compuestos. En este sentido, Alonso [1994] ha estudiado la capacidad de utilización de varios talcos como carga en los compuestos PP-talco, mediante el análisis comparativo de distintas propiedades.

De modo general, la introducción de un segundo componente en el polipropileno puede cambiar su estructura cristalina, y como consecuencia sus propiedades, independientemente de las que incorpora la carga al compuesto por sus propias características. El efecto más importante que pueden ocasionar las partículas de carga sobre la estructura del PP es el derivado de su posible capacidad nucleante, lo que ocasiona una reducción del tamaño medio esferulítico del PP.

El efecto nucleante del talco sobre el PP ha sido demostrado en varias ocasiones [Menczel, 1983; Rybnikar, 1989; Fujiyama, 1991], y se ha encontrado además que su presencia determina la desaparición de la fase  $\beta$  en el polímero [Varga, 1989]. Sin embargo, otras partículas, como la dolomita y negro de carbono, parecen no afectar a la estructura cristalina del PP.

Hutley [1984 y 1985] encuentra correlaciones más o menos lineales entre la temperatura y la velocidad de cristalización, con la resistencia al impacto (caída de dardo) de PP cargado con partículas. Maiti [1990] observa una relación lineal entre la cristalinidad y las características a tracción en compuestos PP-CaCO<sub>3</sub>.

Existen numerosos trabajos [Fitchmun, 1969, 1970-a y 1970-b; Hobbs, 1971 y 1972; Kantz, 1973; Gray, 1974; Thomas, 1976] en los que reporta la aparición de transcristalinidad durante el enfriamiento de PP en contacto con una amplia gama de fibras. La transcristalinidad se inicia por una orientación preferencial de moléculas de polímero, inducida por cizalla o por efectos topológicos del substrato principalmente [Huson, 1984], de forma que el crecimiento cristalino del PP se restringe a una sola dirección. Sin embargo, existe menos información acerca de la inducción de transcristalinidad en el PP por parte de partículas minerales anisotrópicas [Rybnikar, 1991; Yue, 1991; Xavier, 1984; Folkes, 1987-a y 1987-b]. En estos casos las

esferulitas crecen epitaxialmente a la superficie de las partículas [Petermann, 1995]. Las propiedades de la fase transcristalina difieren de las de la fase esferulítica, habiéndose reportado que presenta una mayor rigidez y menor deformabilidad, y como consecuencia mayor facilidad de iniciación y propagación de grietas [Riley, 1990 y Folkes, 1987-b]

Por otra parte, y en posible relación con la transcristalinidad, Fujiyama [1991] ha encontrado que la presencia de talco induce una particular orientación de la fase cristalina del PP en compuestos inyectados, que no se aprecia con otros minerales como calcita o mica, a pesar de tener una morfología semejante a la del talco [Fujiyama, 1992]. Esta orientación del PP no desaparece al fundir y recristalizar, sino que se acentúa, denotando una interacción entre las partículas de talco y la matriz de PP. Esta orientación también ha sido estudiada por Chen [1992] y por Alonso [1993] quien encuentra que el máximo de esta orientación se alcanza con una composición de aproximadamente el 10% de talco en muestras moldeadas por compresión.

Las características morfológicas de las partículas (tamaño, forma y orientación) juegan un papel fundamental en el comportamiento mecánico del PP cargado. Las partículas inducen concentración de tensiones en la matriz, la magnitud de las cuales depende, además de las propiedades relativas de los componentes y de la adhesión interfacial, de la geometría de las inclusiones:

En cuanto al tamaño de partícula, existen datos contradictorios sobre su influencia en las propiedades mecánicas, aunque de un modo general [Nielsen, 1974; Schlumpf, 1983; Mitsubishi, 1985; Mitchler, 1988;] se puede decir que la resistencia a la tracción y el módulo de Young aumentan, y la deformabilidad y la resistencia al impacto disminuyen, cuando decrece el tamaño medio de partícula. Sin embargo, para una correcta caracterización de una carga de partículas, se requiere su distribución de tamaños [Schlumpf, 1983]. Las partículas grandes tienen un marcado efecto sobre las características de fallo del compuesto, pues hacen aumentar el volumen efectivo de la concentración de tensiones [Nielsen, 1974] y condicionan la adhesión partícula-matriz [Vollenberg, 1986]. Por el contrario, las partículas más pequeñas tienden a la agregación, lo que se relaciona con disminución de la rigidez y resistencia al impacto del compuesto, pues los agregados pueden actuar como iniciadores de grietas [Mitchler, 1988; Riley, 1990]

La forma de las partículas tiene un efecto fundamental. La capacidad de refuerzo se incrementa con su anisotropía. Las partículas laminares, como talco y mica, ejercen mayor efecto reforzante que las esféricas, y menos que las fibras de vidrio cortas

[Schlumpf, 1983 y 1990-b; Ramsteiner, 1984]. Según Riley [1990], el módulo elástico se incrementa y la resistencia al impacto disminuye, con el aumento de la relación de tamaño de las partículas (*aspect ratio*), debido al aumento de la concentración de tensiones. Sin embargo, Nicolais [1974] reporta que al aumentar la anisotropía de la partícula disminuyen los puntos de concentración de tensiones.

El contenido de la carga presenta una influencia considerable en las propiedades del compuesto, y siempre se debe determinar su actuación en un compuesto como función de su contenido. En los casos de cargas con efecto reforzante, incluso existe un umbral en su composición, por encima del cual se pierde la efectividad del refuerzo [Bridge, 1989]. La dependencia de las propiedades del compuesto con su composición es, normalmente, función de las características de las partículas.

Durante el flujo del fundido en el proceso de inyección, las partículas con geometría laminar, al igual que sucede con la fibra corta de vidrio, se orientan fuertemente en la dirección del flujo. Este comportamiento trae como resultado una particular morfología en las piezas inyectadas con estos materiales, que condiciona sus propiedades mecánicas. Se ha observado [Xavier, 1986], en el caso de compuestos inyectados de PP y mica, que la orientación de las partículas en la zona externa (*skin*) es paralela a la superficie de la probeta, y elipsoidal en el núcleo central (*core*), y que el espesor de esta región central aumenta con el tamaño medio de partícula [Xavier, 1990-a] y con la concentración [Xavier, 1990-b]. Los compuestos PP-talco inyectados [Rybnikar, 1989] muestran cualitativamente la misma morfología.

En el siguiente capítulo se revisan los principales modelos teóricos y semiempíricos que describen las propiedades de rigidez y resistencia de estos materiales compuestos, y por tanto el efecto reforzante de la segunda fase, en función de la concentración del refuerzo y de las propiedades de los componentes.

En cuanto a la tenacidad a fractura del polipropileno cargado, se ha reportado [Levita, 1989] que disminuye marcadamente por encima de un 5% en volumen de  $\text{CaCO}_3$  hasta llegar, con un 30%, a la mitad del valor del PP sin cargar ( $K_{pp} = 2.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ ). La energía de fractura seguía la misma tendencia frente al contenido de  $\text{CaCO}_3$ .

Chen y colaboradores [1989] observaron que la tasa crítica de liberación de energía elástica, o energía de fractura ( $G_c$ ) del PP, obtenida por ensayos de impacto, aumentaba ligeramente a temperaturas subambientales cuando se empleaba como carga  $\text{CaCO}_3$  con un tamaño medio de partícula de  $2.7 \mu\text{m}$ . Sin embargo, empleando partículas de  $0.075 \mu\text{m}$  de diámetro disminuía el valor de  $G_c$  respecto al del PP sin

carga.

Se ha demostrado experimentalmente [Bramuzzo, 1985] que los parámetros de la mecánica de la fractura son función, además de la forma y contenido de la carga, de las características de la matriz. En un copolímero en bloque de PP, la incorporación de cargas de  $\text{CaCO}_3$ , esferas de vidrio y talco hacía disminuir ligeramente los valores de  $K_C$  y  $G_C$  en un cierto rango de concentración. Por el contrario, cuando la matriz era más frágil (PP homopolímero) las mismas cargas ocasionaban un aumento de dichos valores con la concentración, mejorando los del PP.

Cuando se emplea gel de sílice como carga en el PP [Friedrich, 1981] se produce un deterioro en el valor de  $K_C$  sólo por encima de un contenido del 15% en volumen de partículas.

Vu-Khanh [1986-a] trabajando con compuestos PP-mica encuentra una mejora de la resistencia a la fractura ( $J_C$ ) con la composición, sólo hasta un valor del 8% en volumen de partículas, estando el máximo valor en una concentración de aproximadamente el 4%. Asimismo reporta que dicho valor de iniciación de grieta,  $J_C$ , aumenta cuando disminuye el tamaño medio de las partículas de mica, haciéndose el material menos resistente a la fractura inestable. En otro trabajo [Vu-Khanh, 1986-b] se ha probado que la tenacidad a fractura dinámica,  $K_d$ , obtenida por ensayos de impacto en flexión por tres puntos, sobre compuestos de PP con microescamas de vidrio, depende marcadamente de la velocidad de deformación, decreciendo primero hasta un valor mínimo y aumentando después de forma más acusada. Vu-Khanh [1991] también reporta la no influencia de la orientación de las partículas laminares (mica y microescamas de vidrio) durante la inyección, sobre los valores de  $K_d$ , aludiendo a su baja relación de tamaño ( $l/d \approx 15$ ).

Existen muy pocas referencias sobre el comportamiento a fatiga de compuestos de PP con partículas, si bien se ha demostrado [Allard, 1989] que la presencia de mica deteriora la resistencia a la propagación de grietas por fatiga del PP, induciendo la formación de vacíos en la punta de la grieta.

### 1.2.3.- CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA INTERFASE PARTÍCULA-MATRIZ

Durante el proceso de mezcla del PP fundido con las partículas de carga, se produce la adsorción de macromoléculas sobre los puntos activos de la superficie de las partículas, las cuales tienen mucha más energía superficial que el PP. Esta adsorción conduce al desarrollo de una zona o interfase con propiedades distintas de las de la matriz [Galeski, 1980; Morales, 1988; Vollenberg, 1989-a; Yue, 1991]. Se ha comprobado que las cadenas poliméricas adsorbidas de PP presentan menor movilidad, tanto en estado fundido como en estado sólido [Maiti, 1991; Jancar, 1991], y que esta movilidad restringida condiciona la cinética de cristalización del PP, conduciendo a la formación de estructuras cristalinas de menor tamaño y perfección [Kowalewski, 1986].

Además de a las propiedades de los componentes y a la composición, se alude a las propiedades de la interfase, o capa de polímero inmovilizado, para explicar propiedades como el módulo y la resistencia a la tracción en los compuestos. Así, [Galeski, 1980; Vollenberg, 1986 y 1989-a; Maiti, 1991] aluden a interfases más rígidas que la matriz para explicar aumentos en el módulo de compuestos de PP con partículas, y se dice que la interfase tiene el mismo efecto que un aumento de la fracción de segunda fase.

Un factor que condiciona la eficacia de la actuación de las partículas en estos materiales compuestos es el grado de humedecimiento de las partículas por parte de la matriz [Gutowski, 1990]. El tratamiento de las partículas con agentes surfactantes mejora la humectabilidad al rebajar su polaridad [Elmendorp, 1995].

Las interacciones entre el PP y las partículas se deben normalmente a fuerzas secundarias de Van der Waals, y determinan la resistencia y la extensión de la interfase. Cambios en las interacciones interfaciales pueden modificar los mecanismos de deformación y fallo del compuesto. La resistencia, e incluso el mecanismo de la interacción interfacial se puede cambiar en un amplio rango, mediante el uso adecuado de agentes de acoplamiento.

Los agentes de acoplamiento de tipo silano [Plueddemann, 1978 y 1982] se vienen empleando con éxito en el tratamiento superficial de cargas y refuerzos que contienen grupos -OH en su superficie [Trotignon, 1986; Yue, 1991]. Aunque la química de esta modificación superficial está bien documentada [Plueddemann, 1982; Ishida,

1984 y 1985] se conoce mucho menos de la interacción entre los silanos y el PP. Según lo reportado por Plueddemann e Ishida, el tratamiento superficial con los silanos conduce a la formación de una multicapa sobre la superficie de la partícula; la primera correspondería a silano químicamente acoplado a la partícula; la segunda sería una capa polimérica de silano entrecruzado que recubre la anterior; y por último una capa de silano fisisorbido. La matriz polimérica de PP puede reaccionar químicamente con el silano a través de radicales libres, pero también se alude a la existencia simultánea de una interdifusión o interpenetración de la matriz con la capa polimérica de silano. Como es fácil de comprender, tal interfase puede resultar más eficaz en la transmisión de tensiones, que la simplemente formada por la adsorción sobre las partículas.

El tratamiento superficial de las partículas con estos agentes también puede modificar la reología del compuesto fundido. Como resultado del tratamiento se disminuye la energía libre superficial de las partículas [Janar, 1990], es decir, se rebaja la magnitud de las interacciones entre partículas, disminuyéndose la tendencia a la agregación y facilitándose el procesado del compuesto. Se ha observado que las cargas tratadas con silanos organofuncionales proporcionan en muchos casos menor viscosidad a los compuestos termoplásticos que las cargas no tratadas [Plueddemann, 1978, 1982]. En este sentido, Xavier [1990-c] ha estudiado la influencia del tratamiento superficial de la mica en la estructura *skin-core* desarrollada tras la inyección de compuestos PP-mica. Encuentra que el espesor del núcleo central aumenta considerablemente cuando emplea partículas de mica tratadas con un silano organofuncional.

Evidentemente, el tratamiento superficial de las partículas minerales también puede modificar su capacidad nucleante en una matriz semicristalina. En este sentido, una de las principales funciones de los silanos organofuncionales es la de promover el alineamiento de segmentos moleculares de polímeros termoplásticos [Plueddemann, 1982]. En compuestos PP-mica la cristalinidad media del PP varía con el tratamiento superficial de las partículas además de con su concentración [Xavier, 1986].

Existen pocos trabajos sobre los efectos de la adhesión partícula-matriz en los valores de la Mecánica de la Fractura de compuestos de PP. Levita [1989] ha estudiado la fractura de compuestos PP-CaCO<sub>3</sub> empleando partículas tratadas con ácido esteárico (surfactante) y con un titanato organofuncional (agente de acoplamiento), en función de la composición, mediante ensayos dinámicos de impacto. Encuentra que la tenacidad de fractura relativa del compuesto ( $K_{dc}/K_{dm}$ ) se incrementa, en ambos casos, hasta con un 10% en volumen de CaCO<sub>3</sub> aproximadamente, decreciendo con contenidos mayores de mineral. Por el contrario, empleando partículas no tratadas no encuentra ninguna mejora. Una tendencia análoga fue deducida por Maiti [1992] en

base a medidas de impacto Izod sobre compuestos de PP con talco, tanto tratado con agentes de acoplamiento como sin tratar. Xavier [1990-c] reporta un ligero incremento de la tenacidad de fractura ( $K_C$ ) en los compuestos PP-mica cuando las partículas están tratadas con silanos y titanatos organofuncionales.

Por último, Karger-Kocsis [1995] enfatiza la influencia que tiene la capacidad nucleante de las partículas sobre los resultados de la Mecánica de la Fractura en los compuestos de PP, alegando que el tratamiento superficial de estas partículas con agentes de acoplamiento puede alterar su actividad nucleante, hasta tal punto que la morfología cristalina de la matriz sea el factor dominante en la fractura de los compuestos.



Fractura de Compuestos Polipropileno-Talco  
**REVISIÓN TEÓRICA** **2**



## CAPÍTULO 2

### REVISIÓN TEÓRICA

#### 2.1.- LA ACCIÓN DE REFUERZO EN LOS COMPUESTOS CON PARTÍCULAS.

El término "refuerzo" se usa normalmente para denotar un incremento en el módulo elástico y en la resistencia del plástico, cuando una segunda fase mucho más rígida y resistente que el polímero base, se dispersa en el seno de la matriz. Por tanto, los principios del refuerzo están basados en el antiguo concepto de combinar sistemas diferentes para obtener las propiedades que cada uno de ellos muestra individualmente. Este concepto es particularmente válido en el contexto de los plásticos cargados con partículas minerales, dado que las propiedades de la carga no pueden ser explotadas aisladamente.

Los materiales PP-talco se enmarcan dentro de un concepto de "bajo refuerzo", que es propio de sistemas cargados con fracciones moderadas de fibras cortas o partículas, y en los que las propiedades del compuesto son más próximas a las de la matriz que a las de la carga. Por su parte, el concepto de "alto refuerzo" es aplicable a los materiales compuestos con elevadas fracciones de fibra larga (laminados, etc), en los cuales las propiedades del compuesto se asemejan a las de las fibras. Obviamente estos sistemas caen fuera de los límites de esta tesis.

La eficiencia de las partículas empleadas como elementos de refuerzo en matrices termoplásticas se pone de manifiesto en la determinación del módulo elástico y en las propiedades de resistencia del material (en la fluencia, en la rotura, etc).

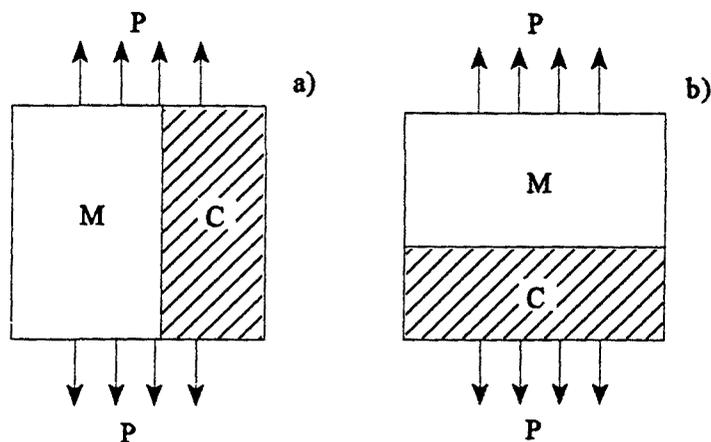
### 2.1.1.- MODELOS PARA LA PREDICCIÓN DEL MÓDULO DE YOUNG.

El estudio de las propiedades elásticas de los materiales cargados con partículas se ha abordado tradicionalmente de dos formas distintas: una forma general y analítica siguiendo la teoría de la elasticidad [Kerner, 1956; Van der Poel, 1958; Paul, 1960; Hashin, 1963; Hill, 1965; Budiansky, 1965; Christensen, 1979], y una forma más específica basada en modelos mecánicos simplificados [Sato, 1962 y 1963; Nielsen, 1966, 1970 y 1972; Cohen, 1967; Ishai, 1967; Lewis, 1970; Richard, 1975; Smith, 1976; Narkis, 1976 y 1978].

Aún en el caso de que un material compuesto pueda considerarse isotrópico, hace falta conocer un mínimo de dos constantes para caracterizar su comportamiento elástico. El módulo de Young proviene de la relación básica de la elasticidad:

$$E = 2G(1+\nu) = 3K(1-2\nu) \quad (2.1)$$

donde  $E$  es el módulo de Young,  $G$  es el módulo de elasticidad a cizalla,  $K$  es el módulo de elasticidad volumétrico y  $\nu$  es el coeficiente de Poisson.



**Figura 2.1.- Modelos simples para la predicción del módulo elástico. a) Caso de isodeformación; b) Caso de isotensión. M indica matriz, C partícula de carga, y P es la tensión aplicada.**

El método más comúnmente usado para la predicción de las propiedades elásticas es el de básica ley de las mezclas [Timoshenko, 1970], donde se considera que las propiedades del compuesto se sitúan entre las respuestas de dos modelos básicos: en paralelo y en serie, es decir, ambas fases están sometidas a las mismas condiciones de deformación o de tensión, según se representa en la Figura (2.1). La aplicación de estos modelos simples proporciona los límites superior e inferior entre los que se encontrará el módulo elástico del material compuesto.

Las expresiones resultantes para el módulo de Young del material compuesto son las siguientes:

$$\text{Límite superior:} \quad E_c = E_m(1-V_p) + E_p V_p \quad (2.2)$$

$$\text{Límite inferior:} \quad E_c = \frac{E_p E_m}{E_p(1-V_p) + E_m V_p} \quad (2.3)$$

donde  $E_c$ ,  $E_m$  y  $E_p$  son respectivamente los módulos de Young del material compuesto, matriz y carga, y  $V_p$  es la fracción en volumen de partículas. El límite superior o de predicción más optimista es el modelo de isodeformación, mientras que el límite inferior corresponde al de isotensión. Estas aproximaciones tan simples tienen una utilidad limitada en muchos sistemas, debido a que los límites que predicen están muy separados. Los enlaces se acercan razonablemente cuando los módulos de ambas fases no son muy desiguales, como por ejemplo en las mezclas de polímeros.

Por su parte, los métodos empíricos proporcionan buenos resultados cuando los porcentajes de carga añadida son moderados, y se ajustan mejor a la realidad experimental [Heredia, 1987] que los métodos analíticos, cuando el módulo de Young de las partículas es sustancialmente superior al de la matriz.

#### 2.1.1.1.- COMPUESTOS CON PARTÍCULAS ESFÉRICAS.

Los materiales compuestos por una matriz de plástico y partículas esféricas en su seno (microesferas de vidrio,  $\text{CaCO}_3$ ) pueden considerarse, a efectos prácticos, como materiales isotrópicos, puesto que el tamaño de las partículas respecto a las dimensiones de las probetas es lo suficientemente pequeño, y no existen fenómenos de orientación preferente. Por este motivo la básica ley de las mezclas es la

aproximación general más utilizada para estos sistemas. Sin embargo, los límites que predice la ley de las mezclas están muy alejados cuando las partículas de carga son mucho más rígidas que la matriz.

Límites más realistas para compuestos en los que la diferencia en los módulos es sustancial, fueron obtenidos por Hashin y Strikman [1963], quienes reconocen que la distribución de las partículas puede no ser aleatoria. Los límites inferiores más altos y los superiores más bajos se expresan por:

$$K_c \text{ (límite superior)} = K_p + \frac{(1-V_p)}{\frac{1}{K_m - K_p} + \frac{3V_p}{3K_p + G_p}} \quad (2.4)$$

$$G_c \text{ (límite superior)} = G_p + \frac{(1-V_p)}{\frac{1}{G_m - G_p} + \frac{6(K_p + 2G_p)V_p}{5G_p(3K_p + 4G_p)}} \quad (2.5)$$

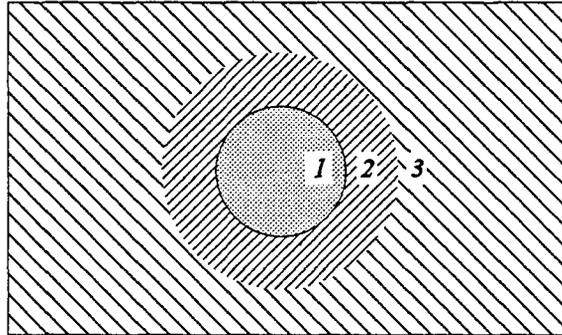
$$K_c \text{ (límite inferior)} = K_m + \frac{V_p}{\frac{1}{K_p - K_m} + \frac{3(1-V_p)}{3K_m + 4G_m}} \quad (2.6)$$

$$G_c \text{ (límite inferior)} = G_m + \frac{V_p}{\frac{1}{G_p - G_m} + \frac{6(K_m + 2G_m)(1-V_p)}{5G_m(3K_m + 4G_m)}} \quad (2.7)$$

Los módulos de Young pueden predecirse a partir de los valores de estas constantes elásticas y de la ecuación (2.1).

Kerner [1956] desarrolló una de las teorías que han sido utilizadas más profusamente para la predicción del módulo de Young de polímeros cargados con partículas, tanto rígidas [Riley, 1990; Jancar, 1989-a y 1989-b; Vollenberg 1989-a] como elastoméricas [Jancar, 1993-a] o en compuestos ternarios con ambas [Jancar, 1994 y 1995-b].

Su modelo consistía en esferas dispersadas en el seno de una matriz y perfectamente adheridas a ella. A partir de una cierta distancia de cada inclusión se le suponen al material propiedades homogéneas, mientras que en la región intermedia las propiedades cambian gradualmente, desde las de la partícula hasta las de la matriz. Este modelo se muestra esquemáticamente en la Figura (2.2).



**Figura 2.2.-** Representación esquemática del modelo de Kerner. 1) Partícula, 2) Interfase con propiedades intermedias, 3) Medio homogéneo.

Las expresiones de los módulos de elasticidad a cizalla ( $G$ ) y volumétrico ( $K$ ) del modelo de Kerner son las siguientes:

$$G_c = G_m \frac{\frac{V_p G_p}{(7-5v_m)G_m + (8-10v_m)G_p} + \frac{(1-V_p)}{15(1-v_m)}}{\frac{V_p G_m}{(7-5v_m)G_m + (8-10v_m)G_p} + \frac{(1-V_p)}{15(1-v_m)}} \quad (2.8)$$

$$K_c = \frac{\frac{(1-V_p)K_m}{4G_m + 3K_m} + \frac{V_p K_p}{4G_m + 3K_p}}{\frac{(1-V_p)}{4G_m + 3K_m} + \frac{V_p}{4G_m + 3K_p}} \quad (2.9)$$

siendo  $\nu_m$  el coeficiente de Poisson de la matriz.

Si la carga es mucho más rígida que la matriz, la ecuación de Kerner se simplifica:

$$G_c = G_m \left[ 1 + \frac{15V_p(1-\nu_m)}{(1-V_p)(8-10\nu_m)} \right] \quad (2.10)$$

Estas expresiones de las propiedades elásticas derivadas por Kerner han sido adaptadas por Nielsen [1970 y 1972] para facilitar su aplicación práctica a la predicción del módulo de Young de materiales cargados con partículas esféricas. La ecuación de Kerner-Nielsen se expresa de la siguiente manera:

$$E_c = E_m \left[ \frac{1 + ABV_p}{1 - BV_p} \right] \quad (2.11)$$

con:

$$A = \frac{7 - 5\nu_m}{8 - 10\nu_m} \quad (2.12)$$

$$B = \frac{E_p/E_m - 1}{E_p/E_m + A} \quad (2.13)$$

De esta forma, conociendo el módulo de Young de la matriz y de la carga, el coeficiente de Poisson de la matriz, y la fracción en volumen de partículas, es sencilla la predicción del módulo del material compuesto.

Lewis y Nielsen [1970] han incorporado a esta ecuación un término adicional,  $\psi$ , que depende de la fracción de máximo empaquetamiento del sistema,  $V_p^{max}$ :

$$E_c = E_m \left[ \frac{1 + ABV_p}{1 - B\psi V_p} \right] \quad (2.14)$$

Aunque  $V_p^{max}$  puede calcularse para ciertos casos idealizados (p.ej.  $V_p^{max} = 0.64$  para un perfecto empaquetamiento compacto de esferas), generalmente se mide por métodos

de sedimentación.  $\psi$  se puede relacionar con  $V_p^{\max}$  mediante varias fórmulas empíricas, siendo las más empleadas [Riley, 1990; Jancar, 1989-a y 1989-b]:

$$\psi = 1 + \frac{(1 - V_p^{\max})}{(V_p^{\max})^2} V_p \quad (2.15)$$

y [Vollenberg, 1989]:

$$\psi = 1 - \exp \frac{-V_p}{1 - (V_p/V_p^{\max})} \quad (2.16)$$

El modelo de Kerner no especifica la extensión de la interfase. Asimismo, y en base a las asunciones de isotropía y homogeneidad de la matriz y de la geometría esférica de las partículas, el módulo de Young del material compuesto debe ser independiente del tamaño de las inclusiones, ya que las tensiones locales que soporta el compuesto bajo una carga dependerán únicamente de la relación entre la distancia interpartícula y la dimensión de dichas partículas. Para una fracción volumétrica de partículas fija y una determinada distribución espacial de las partículas, esa relación es constante. Sin embargo, y aunque esta teoría a menudo se muestra válida en el caso de partículas esféricas, y es ampliamente utilizada por diversos autores, incluso con partículas no esféricas, se han publicado trabajos experimentales en los que los módulos de Young de sistemas cargados con partículas tienden a aumentar a medida que disminuye el tamaño medio de las partículas [Lewis, 1970; Sumita, 1982, 1983-a, 1983-b y 1984] lo cual pone de manifiesto que las suposiciones del modelo de Kerner son demasiado estrictas como para que las predicciones basadas en este modelo se correspondan con los resultados experimentales obtenidos sobre sistemas cargados reales. En la misma línea se pueden situar los trabajos de Vollenberg y colaboradores [1989-a y 1989-b] que reportan un claro aumento del módulo de Young del PP, PS, SAN y PC al disminuir el tamaño de las partículas de carga (partículas de alúmina y microesferas de vidrio), si bien no observan dicha variación al emplear las partículas tratadas con agentes de acoplamiento.

Por su parte Jancar [1989-a, 1989-b y 1994], trabajando con PP y partículas esféricas de  $\text{CaCO}_3$ , reporta una buena concordancia entre los valores experimentales del módulo del compuesto y los calculados con la ecuación (2.14) de Kerner-Nielsen.

Narkis (1976 y 1978) propuso una ecuación semiempírica con un único parámetro:

$$E_c = \frac{E_m}{K (1 - V_p^{1/3})} \quad (2.17)$$

$K$  es un parámetro empírico, independiente de  $V_p$ , aparentemente similar a un factor de concentración de tensiones, que surge como consecuencia de las diferentes tensiones internas existentes en los materiales.

### 2.1.1.2.- COMPUESTOS CON FIBRA CORTA

En el caso general de un material compuesto por fibra corta, existe una distribución tridimensional de la orientación y de la longitud de las fibra, y no hay una descripción satisfactoria de las propiedades elásticas en función de estos parámetros [Hull, 1987].

Para un material orientado unidireccionalmente que contenga fibras de longitud  $l$ , la ecuación de la ley de las mezclas para caso de isodeformación (2.2) puede modificarse con la inclusión de un factor de corrección de longitud,  $\eta_l$  [Cox, 1952] de forma que:

$$E_l = E_m (1 - V_p) + E_f V_f \eta_l \quad (2.18)$$

$E_l$  hace referencia al módulo de Young en la dirección longitudinal de las fibras, y el subíndice  $f$  indica fibra. Cuando  $E_f \gg E_m$  el módulo elástico efectivo del material de fibra corta comparado con un material de fibra continua es:

$$E_l (\text{corta}) / E_l (\text{continua}) = \eta_l \quad (2.19)$$

La expresión para  $\eta_l$  deducida por Cox es:

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh \frac{\beta l}{2}}{\frac{\beta l}{2}} \quad (2.20)$$

siendo:

$$\beta = \sqrt{\frac{2G_m}{E_f r^2 \ln(R/r)}} \quad (2.21)$$

$r$  es el radio de la fibra y  $2R$  es el espaciado entre fibras.

Según este modelo, y suponiendo perfecta adhesión interfacial en el rango de deformación elástica, la eficacia del refuerzo de la rigidez debe incrementarse con la longitud de las fibras. Sin embargo, Dingle [1974] no obtiene un incremento significativo de esta eficacia en materiales epoxi-carbono al incrementar la longitud de la fibra desde 1 mm hasta 6 mm. La imperfecta orientación de las fibras cortas puede ser la responsable de este hecho.

Para tener en cuenta esta disminución del rendimiento, ocasionada por una distribución de orientación de fibra, Cox [1952] incluyó un término adicional,  $\eta_o$ , en la ecuación (2.18):

$$E_l = E_m(1-V_f) + E_f V_f \eta_l \eta_o \quad (2.22)$$

donde  $\eta_o$  es un factor de rendimiento de la orientación. Para láminas unidireccionales  $\eta_o$  es 1 y 0 respectivamente si se ensayan paralela y perpendicularmente a la dirección de las fibras.  $\eta_o = 3/8$  para distribuciones de fibra en disposición coplanar aleatoria, y  $\eta_o = 1/5$  para distribuciones aleatorias tridimensionales.

Las ecuaciones simplificadas para la predicción del módulo elástico en compuestos unidireccionales, fueron propuestas por Halpin y Tsai [1967]:

$$E_l = E_m(1-V_f) + E_f V_f \quad (2.23)$$

$$E_{\perp} = E_m \frac{1+ABV_f}{1-BV_f} \quad (2.24)$$

donde:

$$B = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + A} \quad (2.25)$$

$A$  depende de varias características del refuerzo, como la forma y relación de tamaño de las fibras, y la forma y regularidad del empaquetamiento, y es necesario determinar su valor experimentalmente. Puede observarse que la expresión (2.24) tiene la misma forma que la ecuación de Kerner-Nielsen (2.11) para compuestos cargados con partículas.

Para el caso particular de fibras con distribución plana aleatoria se suele emplear la ecuación simplificada siguiente [Tsai, 1968]:

$$E_c = \frac{3}{8}E_1 + \frac{5}{8}E_{\perp} \quad (2.26)$$

Para el caso de fibra corta orientada unidireccionalmente, Halpin [1969] propuso una forma alternativa para la ecuación (2.18) como ampliación de las ecuaciones de Halpin-Tsai (2.23):

$$E_1 = E_m \frac{1 + ABV_f}{1 - BV_f} \quad (2.27)$$

$B$  viene dado por la ecuación (2.25) y  $A = l/r$ .

Este tema ha sido desarrollado posteriormente por varios investigadores [Darlington, 1977] y es particularmente relevante, hoy en día, para la predicción de las propiedades de compuestos moldeados por inyección.

### 2.1.1.3.- COMPUESTOS CON PARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS

Muchos de los rellenos o cargas minerales empleados en los plásticos no tienen una geometría esférica ni fibrosa. Así ocurre en el caso del talco, mica,  $Mg(OH)_2$  y  $Al(OH)_3$  entre otros. El módulo y las propiedades de resistencia de los plásticos cargados dependen marcadamente de la forma de las partículas [Schlumpf, 1990-b].

Paul [1960] desarrolló un modelo de dos fases, con una inclusión cúbica en el seno de una matriz, también cúbica, sobre la que se aplica una tensión uniforme. Los límites de Paul coinciden con las ecuaciones (2.2) y (2.3) de la ley de las mezclas, pero dio una solución aproximada para el cálculo del módulo de Young del compuesto, en el caso de distribución aleatoria de una segunda fase en forma de inclusiones cúbicas:

$$E_c = E_m \frac{1 + (m-1)V_p^{2/3}}{1 + (m-1)(V_p^{2/3} - V_p)} \quad (2.28)$$

donde  $m$  es el cociente  $E_p/E_m$ .

Ishai [1967] y Cohen [1967] trabajando sobre el mismo modelo de Paul, pero sustituyendo la condición de tensión uniforme por la de desplazamiento uniforme, llegaron la siguiente expresión aproximada:

$$E_c = E_m \left( 1 + \frac{V_p}{\frac{m}{m-1} - V_p^{1/3}} \right) \quad (2.29)$$

Las expresiones aproximadas (2.28) y (2.29) proporcionan una banda más estrecha en la predicción del módulo del compuesto, comparadas con las soluciones más rigurosas.

Padawar y Beecher [1970] han adaptado, al caso de partículas laminares, la ecuación (2.2) de la ley de las mezclas, introduciendo un factor de reducción del módulo ( $MRF$ ) que surge como resultado de la distribución de longitudes de partícula en el compuesto, de forma similar al factor  $\eta_l$  introducido por Cox para fibra corta. La expresión resultante es:

$$E_c = E_m (1 - V_p) + E_p V_p MRF \quad (2.30)$$

siendo:

$$MRF = 1 - \frac{\tanh(u)}{u} \quad (2.31)$$

con:

$$u = AR \sqrt{\frac{G_m V_p}{E_p (1 - V_p)}} \quad (2.32)$$

$AR$  representa la relación de tamaño de las partículas de carga (*aspect ratio*), es decir, la relación entre la mayor y la menor dimensión de la partícula.

Este modelo se muestra satisfactorio en la predicción de tendencias cualitativas del módulo para compuestos cargados con partículas de elevada relación de tamaño; y Riley [1990-a] lo aplica para el caso de PP cargado con  $\text{CaCO}_3$ , no encontrando concordancia con los resultados experimentales.

Jancar [1989-a, 1989-b y 1994], trabajando con partículas laminares de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y PP, reporta una buena concordancia entre los valores experimentales del módulo del compuesto y los predichos por la aproximación de Tsai (2.26), empleando las ecuaciones de Halpin-Tsai para fibra corta (2.24) y (2.27). La combinación de ecuaciones conduce a:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{3}{8} \left( \frac{1 + A_1 B_1 V_p}{1 - B_1 V_p} \right) + \frac{5}{8} \left( \frac{1 + A_1 B_1 V_p}{1 - B_1 V_p} \right) \quad (2.33)$$

con:

$$B_1 = \frac{E_p/E_m - 1}{E_p/E_m + A_1} \quad (2.34)$$

$$A_1 = 2(L/t) \quad (2.35)$$

$$B_1 = \frac{E_p/E_m - 1}{E_p/E_m + A_1} \quad (2.36)$$

$$A_1 = 2 \quad (2.37)$$

Por lo que se deduce de los trabajos de Jancar y colaboradores [1989-a, 1989-b y 1994] este modelo es adecuado para la predicción del módulo cuando las partículas

tienen geometría laminar, mientras que el de Kerner-Nielsen lo es para el caso de partículas esféricas.

#### 2.1.1.4.- EFECTO DE LA INTERFASE

Si la adhesión entre las partículas y la matriz es débil, el enlace se puede romper cuando se aplica la carga. El polímero se deformará más que la partícula y se formarán cavidades o huecos a su alrededor. Sato y Furukawa [1962 y 1963] desarrollaron una teoría para explicar éste comportamiento. La expresión resultante para el módulo elástico del material compuesto es:

$$\frac{E_c}{E_m} = \left[1 + \frac{y^2}{2(1-y)}\right] \left[1 - \frac{Ty^3(1+y-y^2)}{3(1-y+y^2)}\right] - \frac{Ty^2(1+y-y^2)}{3(1-y)(1-y+y^2)} \quad (2.38)$$

donde  $y$  representa  $V_p^{1/3}$ . El factor que contempla la adhesión es  $T$ . Su valor es 0 para adhesión perfecta (no cavitación) y 1 para adhesión nula (cavitación).

Aunque este modelo fue derivado para el caso de refuerzo con partículas elastoméricas, Heredia [1987] ha comprobado su aplicabilidad en sistemas UP-microesferas de vidrio (con diferentes grados de adhesión interfacial), encontrando para el caso de esferas no tratadas superficialmente, que los resultados experimentales del módulo se ajustan aceptablemente bien a los calculados según la ecuación (2.38) para el caso de adhesión perfecta ( $T = 0$ ).

Por el contrario, Jancar [1989-b] establece que, debido a sus condiciones de derivación, el modelo de Sato y Furukawa no es aplicable al análisis de la dependencia del módulo elástico con la resistencia de la adhesión interfacial de sistemas PP-CaCO<sub>3</sub> y PP-Mg(OH)<sub>2</sub>. En su lugar emplea las ecuaciones de Kerner-Nielsen y las Halpin-Tsai respectivamente, pero sustituyendo la fracción volumétrica de partículas,  $V_p$ , por una fracción aparente,  $V_{pa}$ , que toma en consideración las interacciones interfaciales partícula-matriz, y que puede definirse como [Dzenis, 1986]:

$$V_{pa} = (1+b)V_p \quad (2.39)$$

siendo  $b$  un "grado" de inmovilización de la matriz. Esto significa que el producto  $bV_p$  es la fracción en volumen de matriz inmovilizada,  $V_i$ . De esta forma surge también una fracción de máximo empaquetamiento aparente,  $V_{pa}^{max}$  [Jancar, 1988], de modo que:

$$V_{pa}^{max} = V_p^{max} + V_i \quad (2.40)$$

Por lo tanto, en este modelo  $V_p^{max}$  representa la máxima fracción volumétrica de partículas debida solamente a la forma y empaquetamiento espacial, y es sustituida por  $V_{pa}^{max}$  en la expresión de  $\psi$  (2.15) de la ecuación de Kerner-Nielsen (2.14).

En sus trabajos Jancar propone dos condiciones simplificatorias: (i) la igualdad entre los módulos de la partícula y de la matriz inmovilizada, y (ii) la posibilidad de que  $V_{pa}^{max} = 1$ , es decir que toda la matriz quede inmovilizada. Con estas condiciones encuentra buena concordancia entre el modelo y los resultados experimentales, pues los compuestos con una interfase más resistente (por adición de anhídrido maleico al PP) conducían a un incremento del valor de  $b$ . El aumento del módulo del compuesto, con la resistencia de la adhesión, puede atribuirse al incremento del "espesor efectivo" de la interfase, o dicho de otro modo, al incremento del espesor de matriz inmovilizada.

### 2.1.2.- MODELOS PARA LA PREDICCIÓN DE LA RESISTENCIA.

En los materiales compuestos las propiedades de resistencia son muy dependientes de las variaciones estadísticas de las propiedades de los componentes individuales, como son la forma y el tamaño de las inclusiones, su orientación, y la resistencia a la cizalla interfacial, entre otras; y son más sensibles a las imperfecciones del compuesto (microfisuras, cavidades, etc.) que el módulo elástico. Incluso para las disposiciones de fibra más sencillas (fibra continua unidireccional), no es posible todavía [Hull, 1987] una descripción completa de todas las propiedades de resistencia relevantes, en especial de la resistencia a la fractura.

Los problemas se incrementan enormemente cuando se trata de fibras cortas y aún más con partículas anisotrópicas, dado el elevado número de variables geométricas que entran en juego. En estos casos no pueden aplicarse las condiciones que se estipulan para el refuerzo con fibra continua, debido a los efectos de los extremos de

las fibras o partículas. La eficacia del refuerzo de la resistencia, en estos sistemas, se deteriora considerablemente cuando la longitud de la fibra o de la partícula cae por debajo de una longitud crítica. Por tanto, la mejora de la resistencia será mínima en el caso de partículas esféricas (relación de tamaño = 1).

Para los compuestos cargados con fibra corta o con partículas anisotrópicas, los tratamientos son excesivamente empíricos, y la atención se centra más en la mejora de la unión interfacial que en la relación intrínseca entre la resistencia y las propiedades básicas de la matriz y de la carga.

A continuación se exponen los aspectos teóricos más relevantes sobre la resistencia a la tracción de estos materiales compuestos.

### 2.1.2.1.- COMPUESTOS CON FIBRA CORTA

Debido a la deformación diferencial que se produce en la matriz situada entre los extremos de las fibras y la que las rodea a lo largo de su longitud, los extremos de dichas fibras están sometidos a esfuerzos de cizalladura, tal como se muestra en la Figura 2.3.

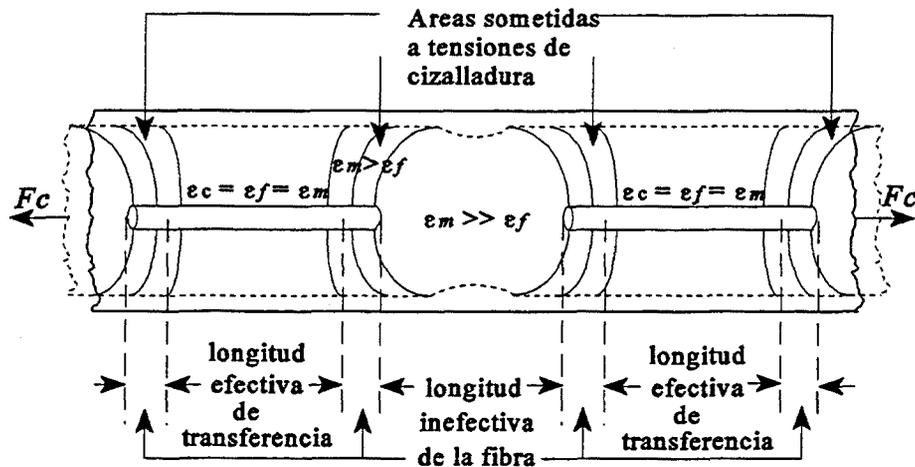


Figura 2.3. Distribución de la deformación en compuestos de fibras cortas unidireccionales.

Por este motivo, puede considerarse que la fibra tiene una "longitud inefectiva de fibra" ya que sólo una porción de su longitud puede soportar una tensión máxima. La tensión transferida al extremo de la fibra puede relacionarse con las tensiones de cizalladura interfacial, y la expresión resultante del análisis de las tensiones toma entonces la siguiente forma:

$$\sigma_c = V_f \sigma_{f(\max)} \left(1 - \frac{a}{2l}\right) + (1 - V_f) \sigma_m \quad (2.41)$$

Donde  $l$  es la longitud total de la fibra y  $a$  es la longitud de la fibra sometida a las tensiones de cizalladura:

$$a = \frac{[\sigma_f]_e d}{2 \tau_{mf}} \quad (2.42)$$

siendo  $[\sigma_f]_e$  el valor de la tensión normal a lo largo de los extremos de la fibra,  $\tau_{mf}$  la tensión media de cizalla interfacial, y  $d$  el diámetro de la fibra.

Cuando la tensión de cizalla interfacial alcanza el valor de rotura,  $a$  se convierte en la "longitud crítica de fibra",  $l_c$ , por debajo de la cual el único mecanismo de transferencia de tensión es la cizalladura interfacial.

#### 2.1.2.2.- COMPUESTOS CON PARTÍCULAS

La deducción más importante, de lo expuesto en el apartado anterior, es que la resistencia a la cizalladura interfacial es la que juega el papel más relevante en la eficacia del refuerzo en los compuestos con fibra corta, y por extrapolación con partículas laminares.

En el caso de partículas laminares, lo normal es que su longitud sea menor que la  $l_c$  equivalente, actuando solamente el mecanismo de cizalla en la transferencia de tensiones. La expresión de la resistencia en la dirección longitudinal se convierte en:

$$\sigma_c = \frac{2l}{d} V_p \tau_{m/p} + (1 - V_p) \sigma_m \quad (2.43)$$

En la mayoría de los plásticos cargados con partículas, si no se realiza un tratamiento específico para mejorarla, la adhesión interfacial es pobre; entonces se pueden propagar los defectos existentes por la superficie de la partícula, dando como resultado una disminución de la resistencia. A efectos prácticos, la resistencia del compuesto puede determinarse [Mascia, 1974] como:

$$\sigma_c = (1 - V_p) \sigma_m \quad (2.44)$$

Existe un modelo semiempírico debido a Nicolais y Narkis [Nicolais, 1971] que expresa la disminución de la tensión en el punto de fluencia del compuesto en función de la composición de segunda fase:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} (1 - 1.21 V_p^{2/3}) \quad (2.45)$$

Este modelo ha demostrado su validez para compuestos de PP cargado con partículas, tanto elastoméricas de EPR [Jancar, 1993-a], como rígidas de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [Jancar, 1992 y 1993-b]. En este último caso, en el que las partículas de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  no son esféricas sino laminares, se reporta un mejor ajuste de los resultados experimentales con el siguiente modelo:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} (1 - V_p^{2/3}) \quad (2.46)$$

### 2.1.2.3.- EFECTO DE LA INTERFASE

Si la matriz está firmemente unida a la carga, las fisuras generadas en la matriz por efecto concentrador de tensiones, pueden ser detenidas, incrementándose de nuevo la tensión hasta que se rompa la unión interfacial o se rompa la partícula. Una clara evidencia de buena adhesión interfacial entre partículas y matriz, y por tanto de una transmisión eficaz de las tensiones, es el incremento de la tensión de fluencia del compuesto con la concentración de partículas.

Jancar [1992 y 1993-c] ha propuesto un modelo semiempírico para describir el efecto de la ductilidad de la matriz sobre el límite superior de la tensión de fluencia de compuestos con partículas fuertemente adheridas a la matriz:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} (1 + 0.33F(c)V_p^2) \quad (2.47)$$

Esta expresión es aplicable, según Jancar, para toda concentración de partículas menor que un valor crítico ( $V_p < V_p^{crit}$ ) por encima del cual la tensión de fluencia del compuesto ya no aumenta.

El parámetro  $F(c)$  describe la fracción de la sección transversal de la probeta que sufre cedencia durante la aplicación de la tensión. Su expresión viene dada por [Sjoerdsma, 1989]:

$$F(c) = \frac{9c^4}{\pi} \left[ \frac{\sqrt{(1-c^2)}}{2c} - (c^2 - \frac{1}{4})\text{arccos}(c^2) + \frac{\sin(4\text{arccos}(c^2))}{16} \right] \quad (2.48)$$

donde  $c$  es el tamaño de la microzona deformada plásticamente (que ha sufrido la cedencia) alrededor de la partícula. El significado físico de  $F(c)$  es el de la velocidad de interconexión de microzonas deformadas plásticamente alrededor de las partículas, en función de su tamaño.

Según este modelo, la concentración crítica de partículas ( $V_p^{crit}$ ) debe ser igual a  $F(c)^{-1/2}$ . Cuanto mayor es  $F(c)$  menor es  $V_p^{crit}$  o en otras palabras, cuanto mayor es el tamaño de las microzonas deformadas plásticamente, antes se alcanza el límite máximo de refuerzo de la resistencia.

El modelo predice un incremento de  $\sigma_{yc}$  con  $V_p$  hasta alcanzar un valor máximo constante de  $1.33\sigma_{ym}$ . Este límite superior surge de la concentración de tensiones elásticas necesaria para alcanzar la fluencia de la matriz en una dirección de  $45^\circ$  con respecto a la tensión de tracción aplicada. Por encima de  $V_p^{crit}$  las microzonas deformadas plásticamente interconectan a lo largo de toda la sección transversal de la probeta, con lo que se consigue una resistencia del material independiente de  $V_p$ .

Pukánszky, Turcsányi y Tüdós han desarrollado una aproximación similar a la de Nicolais-Narkis, aunque utilizan una expresión diferente para considerar la disminución de la sección transversal que soporta el esfuerzo [Pukánszky, 1988]. Este modelo lo han extendido para considerar también el efecto de la interacción interfacial entre las partículas y la matriz. La expresión que proponen es:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} \frac{1 - V_p}{1 + 2.5 V_p} \exp(B V_p) \quad (2.49)$$

donde  $B$  es un parámetro relacionado con la capacidad relativa de los componentes de transmitir la fuerza, es decir, relacionado con la interacción entre la carga y la matriz.

Un análisis detallado ha mostrado que  $B$  cambia con el tamaño de la interfase y con su resistencia, según la ecuación:

$$B = (1 + A_p \rho_p l) \operatorname{Ln} \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{ym}} \quad (2.50)$$

siendo  $A_p$  y  $\rho_p$  el área superficial específica y la densidad de las partículas, y  $l$  y  $\sigma_{yi}$  el espesor y la resistencia de la interfase, respectivamente.

Este modelo ha probado su validez en casi todos los plásticos cargados con partículas, y especialmente en los compuestos de polipropileno [Pukánszky 1988, 1989, 1992 y 1995]. La variación del parámetro  $B$  expresa cuantitativamente el aumento que se produce, por ejemplo, en el área superficial específica debido a una disminución del tamaño de las partículas empleadas; el aumento de la adhesión debido a la interdifusión de una fracción de PP tratado con anhídrido maleico; y la influencia de diversos tratamientos superficiales sobre las partículas.

## 2.2.- LA MECÁNICA DE LA FRACTURA

El objetivo básico de la Mecánica de la Fractura es identificar criterios de fractura que sean independientes de la geometría de la probeta e idealmente de las condiciones de fractura.

El proceso de fractura de los materiales frágiles fue explicado por Griffith [1920] en base a la existencia de pequeños defectos internos que actúan a modo de concentradores de tensiones. Griffith observó que cuando el defecto crecía en un cuerpo tensionado, había una disminución en la energía potencial, relacionada con la energía necesaria para crear nuevas superficies ( $\gamma_s$ ). Entonces, desarrolló una relación entre la tensión de rotura y el tamaño del defecto. Para el caso particular de una placa de espesor muy pequeño (estado tensional biaxial) con una grieta elíptica pasante de longitud  $2a$ :

$$\sigma^2 = \frac{E \gamma_s}{\pi a} \quad (2.51)$$

Donde  $\sigma$  es la tensión de rotura y  $E$  es el módulo de Young. El análisis de casos tridimensionales de esfuerzos, donde la grieta es de tipo esferoide plano, conduce a una ligera modificación de la ecuación de Griffith, pero la simplificación considerando tensión bidimensional no introduce un error excesivo.

Los trabajos originales de Griffith condujeron al desarrollo de un cuerpo teórico-experimental denominado Mecánica de la Fractura. El estudio de la fractura para materiales elásticos, esto es que obedecen la ley de Hooke, corresponde a la Mecánica de la Fractura elástico-lineal (LEFM). Sin embargo, en el caso de que exista una zona de deformación plástica confinada en los alrededores de la grieta, lo suficientemente grande, se debe realizar un estudio elastoplástico mediante la denominada Mecánica de la Fractura elastoplástica (EPFM).

### 2.2.1.- LA MECÁNICA DE LA FRACTURA ELÁSTICO-LINEAL (LEFM)

El estudio de la fractura de los materiales elásticos, esto es que obedecen la ley de Hooke, corresponde a la Mecánica de la Fractura elástico-lineal (LEFM), que se basa

en la ecuación de Griffith (2.51) dándonos el esfuerzo necesario para propagar una grieta en función del tamaño del defecto. Sin embargo, el análisis básico de la LEFM puede también aplicarse al caso de materiales que exhiban deformaciones inelásticas, siempre que éstas se encuentren confinadas en las cercanías de la punta de la grieta.

En el caso de materiales reales, y más concretamente en los materiales plásticos, está bien establecido que incluso cuando la rotura es completamente frágil, algo de deformación plástica se acumula antes de la rotura; por tanto, la ecuación de Griffith, tal como ha sido expresada, no es utilizable. Orowan [1948] desarrolló una expresión matemática, a partir de las ecuaciones de Griffith, incluyendo un término,  $\gamma_p$ , que expresa el trabajo plástico consumido para extender la pared de la grieta:

$$\sigma_f^2 = \frac{2 E (\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a} \approx \frac{E \gamma_p}{a} \quad (2.52)$$

El término de energía de superficie se desprecia generalmente frente al trabajo consumido en la deformación plástica.

Una aproximación similar fue propuesta por Irwin [1964], indicando que la fractura ocurre a una tensión de fractura correspondiente a un valor crítico de la fuerza de extensión de la grieta,  $\xi$ . La ecuación (2.52) reescrita es:

$$\sigma_f^2 = \frac{E \xi_c}{\pi a} \quad (2.53)$$

$\xi$  puede considerarse como la relación de pérdida de energía desde el campo de tensiones elásticas al proceso de extensión de grieta en el campo inelástico. Irwin señala además que el estado tensional, en puntos cercanos a la grieta, puede escribirse en términos de un factor,  $K$ , de intensidad de tensiones.

La base de la Mecánica de la Fractura elástico-lineal es identificar la fractura con parámetros como el factor crítico de intensidad de tensiones,  $K_c$ , también llamado *tenacidad de fractura*, y la tasa crítica de liberación de energía,  $G_c$ , también llamado *energía de fractura*, los cuales sean independientes de la geometría de la probeta e idealmente, de las condiciones del ensayo. En cualquier caso, no nos proporciona información sobre los micromecanismos de deformación y fractura que tienen lugar.

### 2.2.1.1.- CRITERIO DEL FACTOR DE INTENSIDAD DE TENSION

Supongamos una placa infinita de espesor unidad que contiene una grieta aguda pasante de longitud  $2a$  (Figura 2.4), y que se encuentra sometida a una tensión externa uniforme,  $\sigma_0$ .

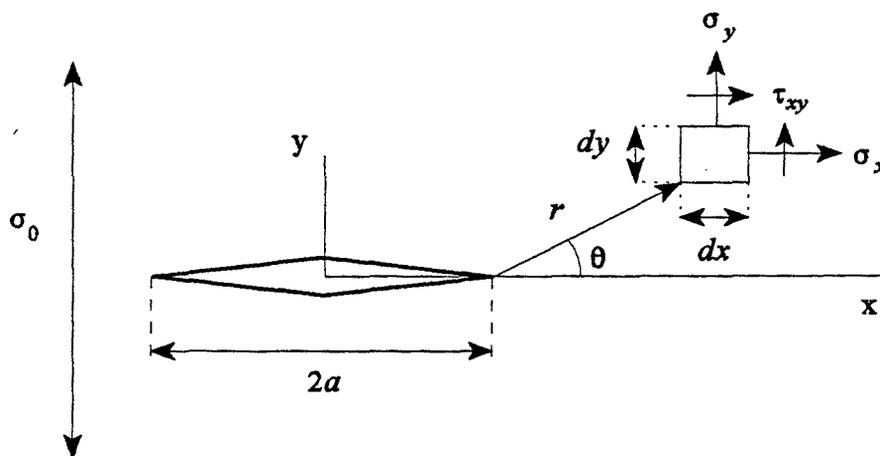


Figura 2.4.- Estado de tensión en las proximidades de la grieta de un cuerpo sometido a una tensión externa uniforme.

Admitiendo comportamiento elástico-lineal, Irwin presentó unas funciones de tensión local para expresar el estado tensional en cualquier punto de las proximidades de la grieta [Kinloch, 1983]:

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (2.54)$$

donde  $\sigma_{ij}$  es la componente del tensor en un punto  $ij$ ,  $r$  y  $\theta$  son las coordenadas polares en dicho punto cuando se toma como origen de coordenadas la punta de la grieta (Figura 2.4). El parámetro  $K$  recibe el nombre de "factor de intensidad de tensión" y nos da información de la intensidad del campo de tensiones alrededor de una grieta, en función de las cargas aplicadas y de la geometría.

Como  $K$  define totalmente el campo de tensiones alrededor de la grieta, se propuso que la condición  $K \geq K_{IC}$  fuese un criterio de fractura; siendo  $K_{IC}$  un valor crítico para el crecimiento de las grietas en el material, y como tal, una propiedad del material denominada "*tenacidad de fractura*". El subíndice "I" indica modo I de sollicitación (Figura 2.5) siendo el técnicamente más importante y el que conduce a fracturas con más facilidad.

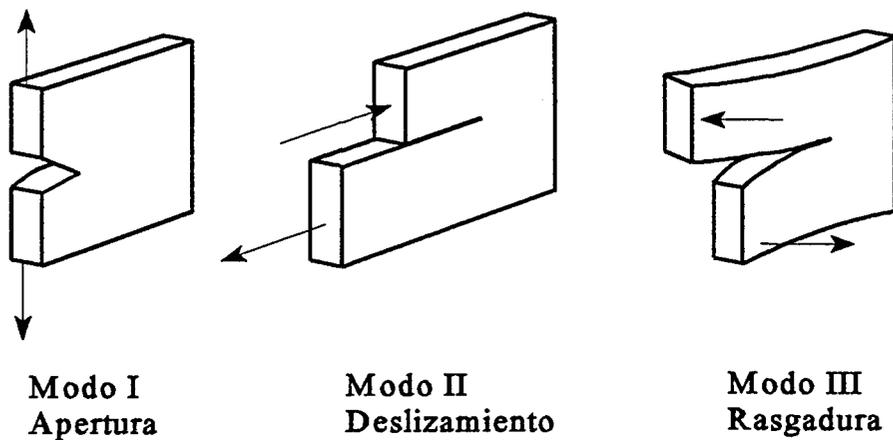


Figura 2.5.- Modos de sollicitación.

El factor de intensidad de tensión se relaciona, de una forma general, con el valor de la tensión aplicada multiplicado por la raíz cuadrada de la longitud del defecto:

$$K = f(\sigma_0 a^{\frac{1}{2}}) \quad (2.55)$$

Cuando la tensión aplicada es la tensión a la que sobreviene la fractura ( $\sigma_f$ ) el factor de intensidad de tensión llega a su valor crítico,  $K_{IC}$ , y para el modo I la tenacidad de fractura se expresa como:

$$K_{IC} = Y \sigma_f a^{\frac{1}{2}} \quad (2.56)$$

$Y$  es un factor geométrico adimensional, que depende de la longitud de la grieta y de la geometría del ensayo. Sus expresiones, para los diferentes casos prácticos, pueden

encontrarse en la literatura [Rooke, 1976].

En la práctica, los valores de  $K_{IC}$  varían con el espesor de la pieza. Para espesores pequeños estamos en condiciones de tensión plana y para espesores grandes en condiciones de deformación plana. En la Figura 2.6 se observa la variación de  $K_{IC}$  con el espesor de la probeta.

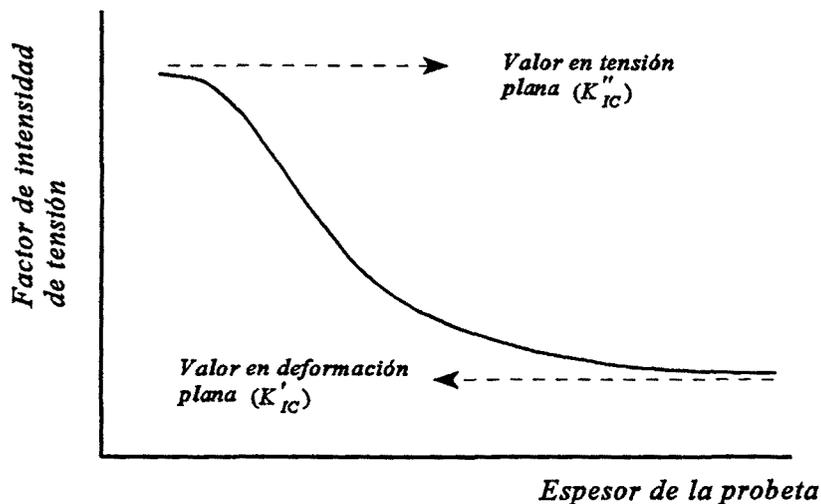


Figura 2.6.- Variación del factor de intensidad de tensiones con el espesor de la probeta.

En ella se observa que el factor de intensidad de tensiones, en deformación plana,  $K'_{IC}$ , es menor que en condiciones de tensión plana,  $K''_{IC}$ . Por esta razón, y a efectos de diseño, es de particular interés la determinación de  $K'_{IC}$ .

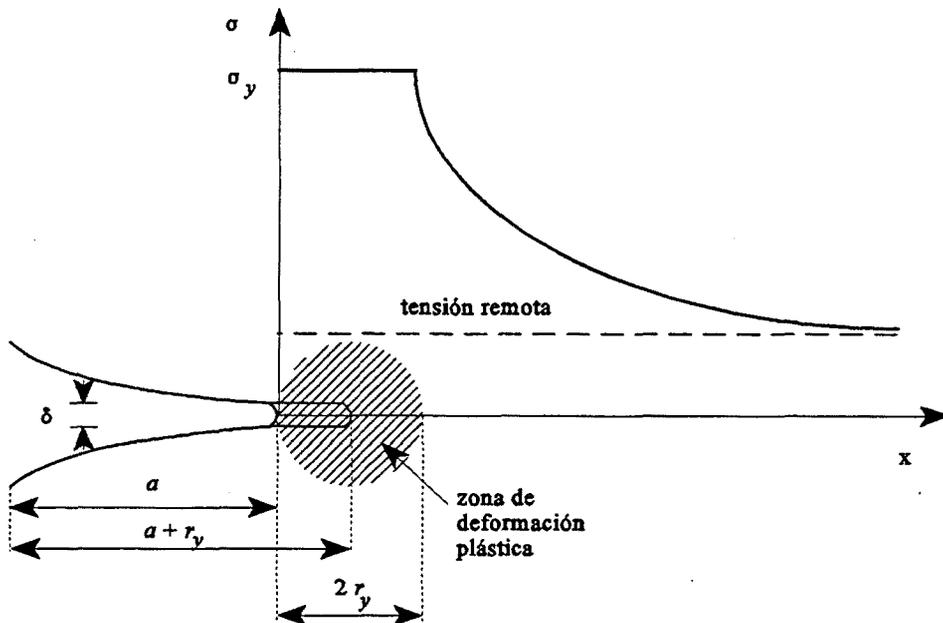
### 2.2.1.2.- MICRODEFORMACIÓN PLÁSTICA

Como consecuencia de que la tensión en la punta de la grieta es muy elevada, se sobrepasa el límite elástico y el material se deforma plásticamente. Si esta zona es lo suficientemente pequeña, se considera que no hay mucha variación en el campo de tensiones elásticas, y se puede aplicar la LEFM.

Irwin sugirió que si un material está sometido a una tensión uniaxial de tracción,  $\sigma$  por encima de su límite elástico, se comportaría plásticamente, siendo la zona plástica

por delante de la punta de la grieta de forma circular, con radio  $r_y$  (Figura 2.7).

La aproximación indica que cuando  $r_y \ll a$  la punta de avance de la grieta se puede considerar situada en el centro de la zona plástica ( $a + r_y$ ), y continúan siendo válidas las ecuaciones anteriores (2.55 y 2.56) para el cálculo de  $K_{IC}$ . En la figura,  $\delta$  es la apertura del vértice de la grieta, llamada también *COD* (*crack-tip opening displacement*).



**Figura 2.7.- Modelo circular de Irwin de la zona plástica. En las cercanías de la punta de la grieta se sobrepasa la tensión de cedencia del material. A medida que nos alejamos del defecto la tensión local tiende al valor externo o remoto.**

El tamaño de la zona plástica se relaciona con otras propiedades de fractura:

$$r_y'' = \frac{1}{2\pi} \frac{K_{IC}^2}{\sigma_y^2} \quad \text{para tensión plana} \quad (2.57)$$

$$r_y' = \frac{1}{6\pi} \frac{K_{IC}^2}{\sigma_y^2} \quad \text{para deformación plana} \quad (2.58)$$

Igualmente la apertura del vértice de grieta (COD):

$$\delta = \frac{K_I^2}{E \sigma} = \frac{G_I}{\sigma} \quad \text{para tensión plana} \quad (2.59)$$

$$\delta = \frac{K_I^2 (1-\nu^2)}{E \sigma} = \frac{G_I}{\sigma} \quad \text{para deformación plana} \quad (2.60)$$

Cuando  $\sigma$  es la tensión de fractura,  $\sigma_p$ , el COD alcanza un valor crítico,  $\delta = \delta_c$  y se relaciona con  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ .

Por otra parte, el modelo de Dugdale [1960] asume que la plasticidad en la punta de la grieta no es circular, sino lineal (Figura 2.8). En este caso, la longitud de grieta efectiva ( $a+R$ ) es mayor que la longitud de grieta física ( $a$ ). La singularidad en el campo de tensiones es cancelada por una serie de tensiones internas de magnitud  $\sigma_p$  que actúan en los límites de la zona plástica. El valor de  $\sigma_p$  se toma como el de la tensión de cedencia a tracción  $\sigma_y$ .

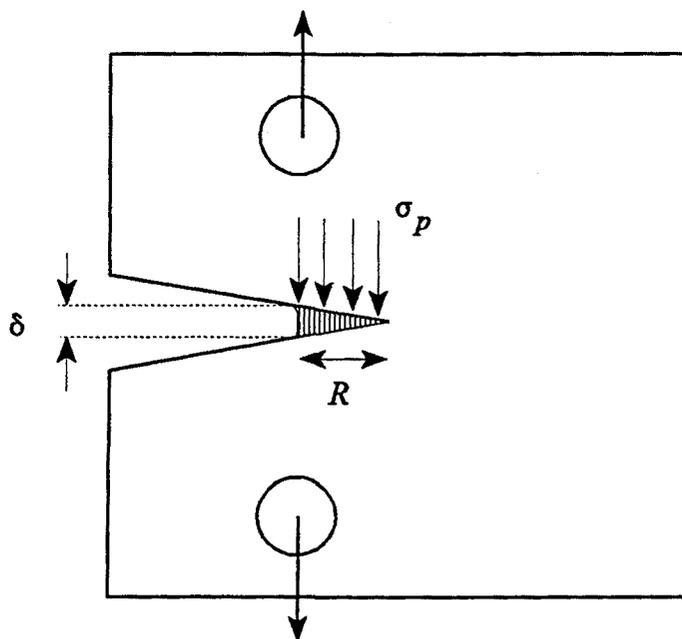


Figura 2.8.- Modelo lineal de Dugdale de la zona de deformación plástica.

El tamaño de la zona plástica para este modelo es :

$$R = \frac{\pi}{8} \frac{K_I^2}{\sigma_y^2} \quad (2.61)$$

y la apertura del vértice de grieta :

$$\delta = \frac{8\sigma_y R}{\pi E^*} = \frac{K_I^2}{E^* \sigma_y} \quad (2.62)$$

donde  $E^*$  corresponde al módulo de Young,  $E$ , en tensión plana y a  $E/(1-\nu^2)$  en deformación plana.

### 2.2.1.3.- CRITERIO ENERGÉTICO

El criterio energético es una extensión de la hipótesis de Griffith [1920], la cual describe una propagación cuasiestática como la conversión del trabajo realizado por la fuerza externa,  $W$ , y la energía elástica almacenada en el cuerpo,  $U$ , en energía necesaria para crear una unidad de superficie,  $\gamma$ . Debe escribirse como:

$$\frac{\delta}{\delta a}(W-U) \geq \gamma \frac{\delta A}{\delta a} \quad (2.63)$$

donde  $\delta A$  es el incremento de área asociado a un incremento de la extensión de grieta  $\delta a$ . Para la propagación en una lámina de espesor  $B$ , el criterio se convierte en:

$$\frac{1}{B} \frac{\delta}{\delta a}(W-U) \geq 2\gamma \quad (2.64)$$

donde:

$$\delta A = 2 B \delta a \quad (2.65)$$

Experimentalmente se observa que la energía empleada en la creación de nuevas superficies, y por tanto, para el crecimiento de grieta, es mayor que  $2\gamma$ . Esto es así

porque el valor  $2\gamma$  sólo refleja la energía requerida para la rotura de enlaces secundarios, mientras que el crecimiento de la grieta requiere también la ruptura de enlaces covalentes. La energía requerida para la ruptura de todos los enlaces es la energía intrínseca de fractura,  $G_0$ . Cuando sólo existen enlaces secundarios  $G_0 = 2\gamma$ , pero si están presentes enlaces más fuertes  $G_0 > 2\gamma$ . Si el material es perfectamente elástico,  $G_0$  es la energía necesaria. Sin embargo, en la fractura de los plásticos se involucran procesos de disipación de energía viscoelástica y/o plástica, localizada en la punta de la grieta. Estos mecanismos representan la principal fuente de energía en estos materiales.

Si se asume que la disipación de energía en la punta de la grieta es independiente de la geometría y de la forma de aplicación de las fuerzas, el valor  $2\gamma$  se puede sustituir por  $G_c = G_0 + \psi$ , siendo  $\psi$  la energía disipada en deformaciones viscoelásticas y plásticas en la punta de la grieta.  $G_c$  corresponde a la energía necesaria para propagar la grieta una unidad de longitud en un cuerpo de espesor unidad. En muchos casos esta contribución es muy importante, y el valor de  $G_c$  depende de la temperatura y velocidad a la cual se realiza el ensayo. Así pues, el criterio de fractura se puede expresar como [Williams, 1978]:

$$\frac{1}{B} \frac{\delta}{\delta a} (W-U) \geq G_c \quad (2.66)$$

Si un cuerpo de espesor  $B$ , que contiene una grieta de longitud inicial  $a$ , se somete a una carga generalizada  $P$ , la curva de la carga frente al desplazamiento que se obtiene puede verse en la Figura 2.9.

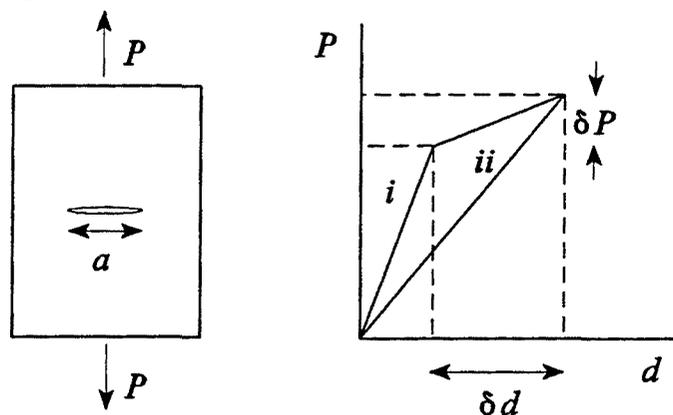


Figura 2.9.- Comportamiento elástico-lineal de un cuerpo cargado que contiene una grieta inicial de longitud  $a$ .

La energía elástica almacenada ( $U_1$ ) viene dada por el área bajo la curva *i*:

$$U_1 = \frac{1}{2} Pd \quad (2.67)$$

donde  $d$  es el desplazamiento. Si la grieta crece una longitud  $\delta a$ , la rigidez del cuerpo decrece y causa un cambio en la carga ( $\delta P$ ) y en la deflexión ( $\delta d$ ). Al cesar la aplicación de la carga el material, como es elástico-lineal, recupera la deformación bajando por la curva *ii*, de manera que la energía elástica almacenada entonces es:

$$U_2 = \frac{1}{2} (P+\delta P) (d+\delta d) \quad (2.68)$$

y el cambio de energía elástica almacenada es:

$$\delta U = U_2 - U_1 \quad (2.69)$$

El trabajo externo realizado al desplazarse el punto de aplicación de la carga es:

$$\delta W = P\delta d + \frac{\delta P\delta d}{2} = \left(P + \frac{\delta P}{2}\right) \delta d \quad (2.70)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.67) y (2.68) en la (2.69), y combinando con la (2.70):

$$\delta(W-U) = \frac{1}{2} (P\delta d - d\delta P) \quad (2.71)$$

Volviendo a la ecuación (2.66), la condición energética para que sea posible la propagación de la grieta se convierte en:

$$G_c = \frac{1}{2B} \left( \frac{P\delta d}{\delta a} - \frac{d\delta P}{\delta a} \right) \quad (2.72)$$

Resulta útil considerar la flexibilidad,  $C$  (en inglés "compliance"), del cuerpo que contiene la grieta. La flexibilidad viene definida por el cociente entre el desplazamiento y la fuerza aplicada, y por tanto, es el inverso de la rigidez:

$$C = \frac{d}{P} \quad (2.73)$$

Entonces:

$$\delta d = P \delta C + C \delta P \quad (2.74)$$

Por lo tanto, si se introduce la ecuación (2.74) en la (2.72),  $G_c$  vendrá dado por:

$$G_c = \frac{P_c^2}{2B} \frac{\delta C}{\delta a} \quad (2.75)$$

donde  $P_c$  es la carga a la que la grieta empieza a propagarse.

#### 2.2.1.4.- EQUIVALENCIA ENTRE CRITERIOS

Como se ha comentado anteriormente, Irwin [1964] demostró que hablar de  $G$  era equivalente a hablar del factor de intensidad de tensión,  $K$ . Se acepta, pues, que la fractura sobreviene cuando en la punta de la grieta hay una distribución crítica de tensiones,  $K_c$ , o un valor crítico de la energía almacenada,  $G_c$ , siendo la equivalencia entre estos dos criterios la base de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM).

Si consideramos los tres modos de sollicitación, la energía de fractura será:

$$G_c = \frac{(1-\nu^2)}{E} K_{Ic}^2 + \frac{(1-\nu^2)}{E} K_{IIc}^2 + \frac{(1+\nu)}{E} K_{IIIc}^2 \quad (2.76)$$

o bien,

$$G_c = G_{Ic} + G_{IIc} + G_{IIIc} \quad (2.77)$$

Para el modo I, estando en condiciones de tensión plana o deformación plana respectivamente, tenemos:

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} \quad \text{para tensión plana} \quad (2.78)$$

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad \text{para deformación plana} \quad (2.79)$$

El factor  $(1 - \nu^2)$  aparece debido a que las deformaciones en un cuerpo completamente elástico se reducen al pasar de las condiciones de tensión plana a deformación plana.

#### 2.2.1.5.- LA GEOMETRÍA SENB

La geometría SENB (*Single-edge notched bend*) ha sido la empleada en la parte experimental de esta tesis, y se muestra en la Figura 2.10.

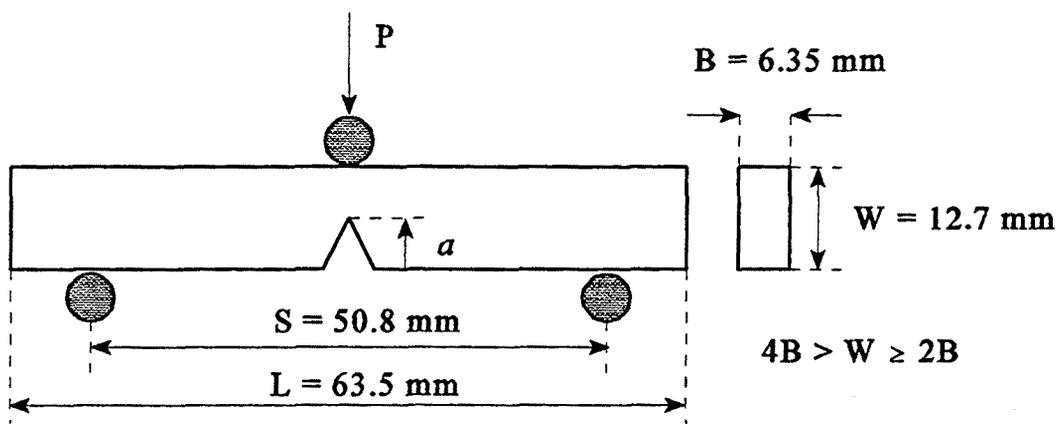


Figura 2.10.- Geometría SENB, empleada en los ensayos de la Mecánica de la Fractura.

El valor del factor crítico de intensidad de tensión,  $K_{IC}$ , para esta geometría, puede calcularse [Williams, 1978] a partir de la carga ( $P_C$ ) medida en el instante del inicio de la propagación de grieta mediante la relación:

$$K_{IC} = \frac{3}{2} \frac{P_c S}{B W^{3/2}} x^{1/2} Y(x) \quad (2.80)$$

donde  $x = a/W$ ,  $a$  es la longitud de la entalla,  $B$  es el espesor de la probeta,  $W$  la altura e  $Y(x)$  es un factor geométrico adimensional que viene dado por:

$$Y\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad (2.81)$$

Para asegurar condiciones de deformación plana, las dimensiones de la probeta SENB deben cumplir la relación [Brown, 1966]:

$$B, a, (W-a) \geq 2.5 \frac{K_{IC}^2}{\sigma_y^2} \quad (2.82)$$

donde  $\sigma_y$  es la tensión de cedencia uniaxial.

Por otra parte, combinando las ecuaciones (2.67), (2.73) y (2.75) se obtiene que la tasa crítica de liberación de energía de deformación,  $G_{IC}$ , puede expresarse como:

$$G_{IC} = \frac{U_c}{B W \phi} \quad (2.83)$$

donde  $U_c$  es la energía elástica almacenada por la probeta en el instante de iniciación de la propagación, que puede ser medida experimentalmente, y  $\phi$  es un factor adimensional relacionado con la flexibilidad,  $C$ , y las dimensiones de la probeta:

$$\phi = \frac{C}{\frac{dC}{d(a/W)}} \quad (2.84)$$

Plati y Williams [Plati, 1975] han presentado las soluciones de  $\phi$  adecuadas a la

geometría SENB. En nuestro caso particular  $S/W = 4$ , y  $\phi$  puede calcularse entonces mediante las relaciones siguientes [EGF, 1990-a]:

$$\phi = \frac{A + 18.64}{\frac{dA}{dx}} \quad (2.85)$$

donde:

$$A = \frac{16x^2}{(1-x)^2} [8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 - 25.672x^5] \quad (2.86)$$

y:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dx} = & \frac{16x^2}{(1-x)^2} [-33.717 + 159.232x - 338.856x^2 + 339.26x^3 - 128.36x^4] + \dots \\ & \dots + 16 [8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 + \dots \\ & \dots - 25.672x^5] \left[ \frac{2x(1-x) + 2x^2}{(1-x)^3} \right] \end{aligned} \quad (2.87)$$

siendo  $x$  el cociente entre  $a$  y  $W$ .

### 2.2.2.- MECÁNICA DE LA FRACTURA ELASTOPLÁSTICA (EPFM)

Como ya se ha indicado, la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal puede aplicarse a los cuerpos elásticos que se comportan linealmente, es decir, en los que la zona plástica es pequeña comparada con las dimensiones de la probeta.

Las condiciones de deformación plana en la punta de la grieta se alcanzan cuando se satisfacen los requerimientos de tamaño de la probeta (ecuación 2.82). Estos requerimientos limitan el tamaño relativo de la zona de deformación plástica en la punta de la grieta respecto a las dimensiones de la probeta, ya que el tamaño de la zona plástica es proporcional al cociente  $(K_{Ic}/\sigma_y)^2$ . Sólo cuando las dimensiones de la probeta son mayores que el tamaño mínimo establecido por la ecuación (2.82) se puede esperar que la zona plástica no tenga influencia sobre las tensiones alrededor de la punta de la grieta y, en consecuencia, sobre el valor medido de  $K_{Ic}$  en deformación plana. Tales requerimientos de tamaño no son fáciles de satisfacer, y ello a conducido al desarrollo de un análisis elastoplástico de la fractura, basado en la integral  $J$  [Rice, 1968] que permite determinar la tenacidad de fractura en probetas de mucho menor tamaño, donde no se satisfacen las condiciones de la LEFM.

La integral  $J$  se definió originalmente [Rice, 1968] como una integral de contorno independiente del camino, que expresa la energía por unidad de área necesaria para crear nuevas superficies de fractura en un cuerpo cargado que contiene una grieta.

Considerando las curvas carga-desplazamiento para dos cuerpos con longitudes iniciales de grieta  $a$  y  $(a + da)$ , tal como se indica en la Figura 2.11, si la propagación de grieta sucede en el punto S para el primer caso y en el punto S' para el segundo, el área comprendida entre las dos curvas (zona sombreada) corresponde a la energía necesaria para producir una superficie de grieta  $Bda$ , donde  $B$  es el espesor uniforme del cuerpo. Esto se puede expresar como:

$$J = - \frac{1}{B} \left( \frac{dU}{da} \right) \quad (2.88)$$

Siendo  $U$  la energía potencial del cuerpo cargado. El criterio de fractura que resulta es  $J \geq J_c$ , siendo  $J_c$  un valor crítico independiente de la longitud de la grieta y de la geometría de la probeta.

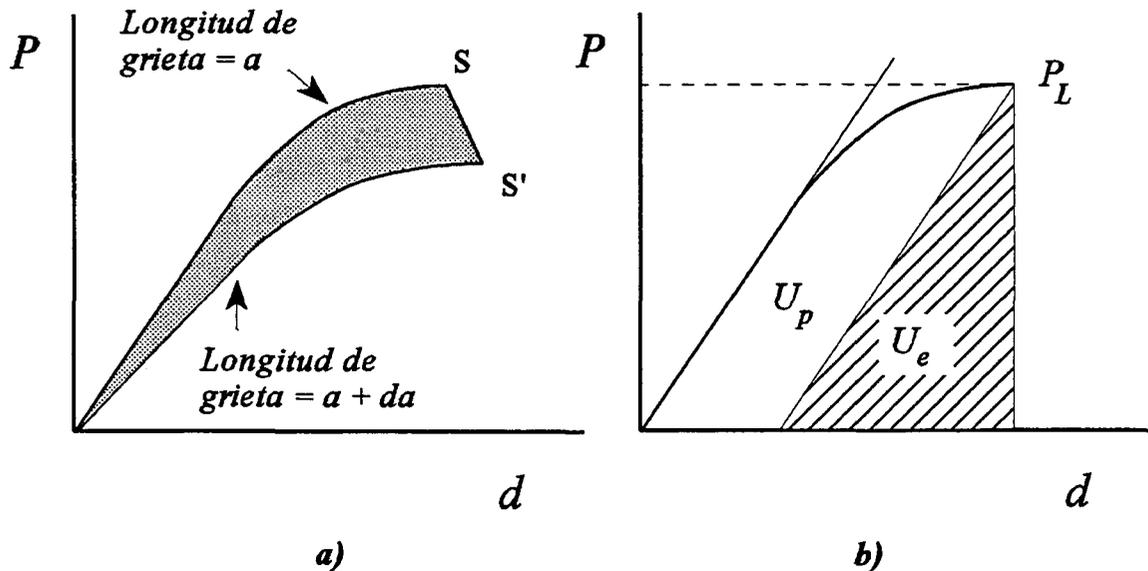


Figura 2.11.- Comportamiento elastoplástico. a) Disminución de la energía potencial por crecimiento de grieta; b) Separación de las contribuciones elástica y plástica.

Posteriormente, Sumpter y Turner [1973] expresaron la ecuación (2.88) como:

$$J = J_e + J_p = \frac{\eta_e U_e}{B(W-a)} + \frac{\eta_p U_p}{B(W-a)} \quad (2.89)$$

donde  $J_e$  y  $J_p$  son las contribuciones elástica y plástica del valor total de  $J$  respectivamente.  $U_e$  y  $U_p$  son las componentes elástica y plástica de la energía total  $U_T$ , como se muestra en la Figura 2.11. Asimismo,  $\eta_e$  y  $\eta_p$  son los factores de trabajo elástico y plástico respectivamente.

El factor de trabajo elástico  $\eta_e$  se puede evaluar, para una geometría de probeta dada, a partir de la flexibilidad o a partir del factor de forma  $Y(a/W)$  de la LEFM; y el factor de trabajo plástico  $\eta_p$  a partir de un análisis de la carga límite ( $P_L$ ). Así, para una probeta SENB tenemos [Hashemi, 1986 y 1991]:

$$\eta_e = \frac{(W-a)Y^2 a}{\int Y^2 a da + \frac{SW}{18}} \quad (2.90)$$

$$\eta_p = \frac{(W-a)}{WP_L} \frac{\partial P_L}{\partial (a/W)} \quad (2.91)$$

donde  $P_L$  es la carga límite, y  $(W-a)$  la longitud de ligamento.

En probetas SENB, cuando  $0.4 < a/W < 0.6$ , tanto  $\eta_e$  como  $\eta_p$  toma un valor igual a 2, y la ecuación (2.89) se simplifica:

$$J = J_e + J_p = \frac{2 U_{Total}}{B(W-a)} \quad (2.92)$$

siendo  $U_{Total}$  la energía total calculada como el área bajo la curva carga-desplazamiento. Esta simplificación es de una particular importancia práctica, ya que no obliga a distinguir entre  $U_e$  y  $U_p$  para el cálculo de  $J$ .

$J$  se define igual que  $G$ , es decir, en términos de energía por unidad de área de propagación de grieta; y el valor crítico  $J_c$  es compatible con la LEFM y equivalente a  $G_c$  para fractura estable; si bien en  $J$  implícitamente se asume que las curvas carga-desplazamiento son independientes del camino, como en un caso totalmente elástico, aunque estrictamente no sea cierto.

En los materiales tenaces, como el polipropileno, la punta de la grieta inicial sufre un enrromamiento previo a la propagación. Este efecto puede calcularse si se asume que el movimiento de la punta de la grieta, debido al enrromamiento, es igual a la mitad de la apertura del vértice de grieta,  $\delta$ ; el cual se relaciona con  $J$ :

$$\delta (COD) = \frac{J}{\sigma_y} \quad (2.93)$$

De esta manera se dispone de una línea de enrromamiento (*blunting line*) para estimar

la deformación de la grieta previamente a la propagación:

$$J = 2 \sigma_y \Delta a \quad (2.94)$$

Por otra parte, el criterio de validez para  $J_{IC}$  en deformación plana, con respecto al espesor ( $B$ ) y al área de ligamento ( $W-a$ ) de la probeta, ha sido propuesto por ASTM [1977]:

$$B, (W-a) > 25 \frac{J_{IC}}{\sigma_y} \quad (2.95)$$

siendo  $\sigma_y$  la tensión de cedencia uniaxial del material.



Fractura de Compuestos Polipropileno-Talco  
**MATERIALES**

**3**



## CAPÍTULO 3

### MATERIALES

#### 3.1.- POLIPROPILENO ISOTÁCTICO (PP)

##### 3.1.1.- GENERALIDADES

El polipropileno isotáctico es un termoplástico semicristalino ( $T_g$  entre  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) que se caracteriza, entre otros aspectos, por una buena resistencia química, buen aislamiento eléctrico, facilidad de transformación, y bajo precio. Su rigidez, dureza y resistencia mecánica son superiores a las del polietileno, y su densidad es menor. Por estas razones ha tenido una amplia aceptación desde el descubrimiento de Ziegler-Natta [Natta, 1955].

En 1954 Natta, utilizando los catalizadores descritos por Ziegler un año antes, encontró que éstos eran capaces de dar polímeros de alto peso molecular con el propileno y otras  $\alpha$ -olefinas. La posterior observación de que estas poli- $\alpha$ -olefinas eran estereorregulares y cristalizables dio una nueva dimensión a las aplicaciones de los polímeros. Modificando las condiciones de polimerización es posible obtener tres tipos de polipropileno, isotáctico, sindiotáctico y atáctico. La cristalizabilidad del PP isotáctico hace que éste sea básicamente el único PP con propiedades de interés comercial.

La fórmula estereoquímica del PP isotáctico se muestra en la Figura 3.1, y en ella se aprecia el ordenamiento estereoregular del grupo metilo, que posibilita la cristalización del polímero.

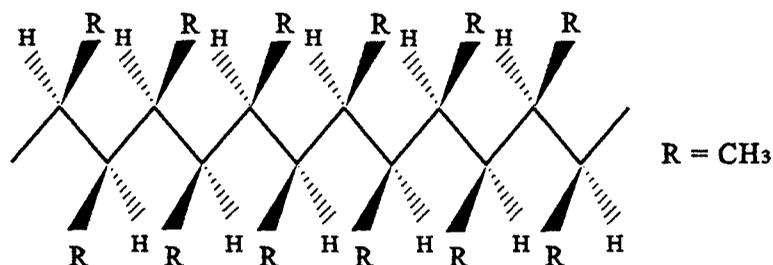


Figura 3.1. Fórmula estereoquímica del polipropileno isotáctico.

El polipropileno presenta básicamente dos conformaciones espaciales de sus cadenas en la red cristalina: Una monoclinica (fase  $\alpha$ ) que es la mayoritaria, y otra hexagonal (fase  $\beta$ ) en menor proporción [Norton, 1985]. Para la fase  $\alpha$  se han identificado tres tipos de estructuras esferulíticas, diferentes a nivel de sus propiedades ópticas, que se forman tras una rápida nucleación. Asimismo, para la fase  $\beta$  se reportan dos tipos de esferulitas, que poseen baja velocidad de nucleación con respecto a las de la fase  $\alpha$ , pero que presentan mayor velocidad de crecimiento, derivado de una menor densidad de empaquetamiento. A nivel mecánico se ha correlacionado [Lovinger, 1977] un mayor porcentaje de esferulitas  $\beta$  con una disminución del módulo elástico y tensión de fluencia del PP.

### 3.1.2.- POLIPROPILENO ISPLEN-051

Como matriz de los compuestos PP-talco en la presente tesis, se ha empleado un polipropileno homopolímero comercial (*Isplen 051*) fabricado por *REPSOL QUÍMICA S.A.*, que se nos suministró en forma de granza. En la Tabla 3.1 se presentan sus características generales facilitadas por el fabricante.

Tabla 3.1.- Características generales del polipropileno *Isplen 051*.

Masa molecular Mw (g mol <sup>-1</sup> )	Masa molecular Mn (g mol <sup>-1</sup> )	Polidispersidad Mw / Mn	Isotacticidad (%)	Índice de fluidez MFI (g /10 min)
248297	39819	6.24	97	5.4

## 3.2.- TALCO

### 3.2.1.- GENERALIDADES

El talco es un filosilicato de magnesio con una composición teórica como la que se expresa en la Tabla 3.2 y cuya fórmula empírica se puede escribir como:

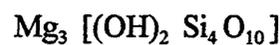
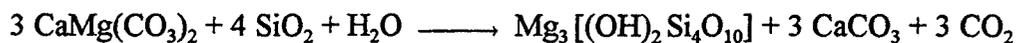


Tabla 3.2.- Composición teórica porcentual del mineral talco.

MgO	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
31.7	63.5	4.8

El talco no tiene un origen directo en la naturaleza, sino que su formación está relacionada con reacciones entre especies minerales de la forma:



Estas reacciones químicas nunca son completas ni perfectas, por lo que junto al talco aparecen, cuando menos, impurezas minerales de tipo dolomita, cuarzo, o calcita. La presencia de otros iones y las condiciones de formación variadas conducen a otras impurezas como la serpentina, clorita, magnesita, etc [Galán, 1978; Rodas, 1980].

Su estructura laminar (Figura 3.2) está constituida por dos capas tetraédricas de SiO<sub>4</sub> que se unen entre sí por tres vértices mediante enlaces Si-O-Si, dando una configuración de anillos hexagonales distorsionados. Entre estas dos capas se sitúa un extracto interlaminar de tipo "brucítico" formado por una capa octaédrica de Mg(OH)<sub>6</sub>. Ello origina una estructura diperiódica tridimensional del tipo 2:1, característica de gran número de filosilicatos que tienen como fórmula general:



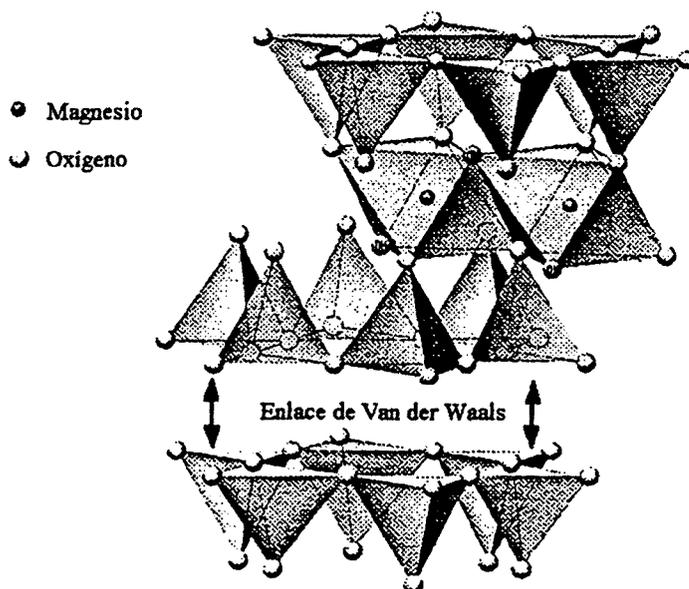


Figura 3.2.- Estructura del talco.

Las láminas son eléctricamente neutras y están unidas entre sí por débiles fuerzas de Van der Waals. Esta estratificación se traduce macroscópicamente en exfoliación y traslación basal, es decir, en una estructura hojosa y micácea. La exfoliación es perfecta, según los planos (001), dando laminillas flexibles.

El talco cristaliza en el sistema monoclinico y su hábito es tabular, con formas rómbica o hexagonal, aunque rara vez se presenta como cristales. Generalmente se presenta en masas hojosas, untuosas al tacto, de color blanco, verdoso o amarillento; también se presenta en masas compactas, granudas o fibrosas, o en agregados, tanto globulares como en escamas.

Las principales propiedades físicas del mineral talco se han recopilado en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3.- Propiedades físicas del mineral talco.

Densidad, $\rho_t$ ( $g\ cm^{-3}$ )	Dureza (escala Mohs)	* Módulo elástico, $E_t$ (GPa)	Coef. Poisson, $\nu_t$
2.7 - 2.8	1 - 1.5	17 - 35	0.2 - 0.3

(\*) Obtenidos por medidas dinámicas a diferentes velocidades de deformación [Yashima, 1973].

### 3.2.2.- TALCO LUZENAC-1445

En la presente tesis se ha empleado, como carga para el polipropileno, una variedad de talco procedente de *LUZENAC S.A.* (Toulouse, Francia) cuya denominación comercial es "*Luzenac 1445*". La empresa de talcos *LUZENAC S.A.* es, posiblemente, la más importante de Europa, y la variedad *Luzenac 1445* es de las más empleadas por la industria española.

La caracterización química y mineralógica, así como el análisis granulométrico del talco *Luzenac 1445* han sido realizados exhaustivamente por Alonso [1994]. La composición real del mineral, y las impurezas identificadas en él, se muestran respectivamente en las Tablas 3.4 y 3.5.

**Tabla 3.4.-** Composición porcentual en óxidos del talco *Luzenac 1445*.

SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
55.0	31.9	4.5	0.6	0.8

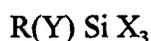
**Tabla 3.5.-** Pérdidas de peso y porcentaje de impurezas en el talco *Luzenac 1445*.

CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	<i>Dolomita</i>	<i>Clorita</i>
2.0	4.9	4.2	14.6

### 3.3.- AGENTES DE ACOPLAMIENTO DE TIPO SILANO

#### 3.3.1.- GENERALIDADES

Los agentes de acoplamiento de tipo silano son una familia de monómeros organosilánicos caracterizados por poseer dos tipos de funcionalidad química. Su fórmula general es:

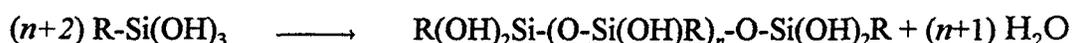


donde X es un grupo fácilmente hidrolizable (típicamente -OH o -OR') que puede reaccionar con substratos inorgánicos, y R(Y) es un resto orgánico que contiene un grupo funcional (Y). Según esta funcionalidad, el agente podrá reaccionar con la mayoría de los polímeros.

Debido a su capacidad de reacción con gran variedad de substratos, tanto orgánicos como inorgánicos; estos agentes son capaces de promover adhesión entre materiales de distinta naturaleza, lo que se puede traducir en una mejora de las propiedades del material compuesto.

Estos agentes promotores de adhesión se han descrito ampliamente en la literatura [Plueddemann, 1978, 1982], y su mecanismo de interacción con superficies de naturaleza silíceas (vidrio, talco, etc) es bien conocido.

Aunque los grupos (X) del agente de acoplamiento pueden reaccionar directamente con los grupos silanol ( $\equiv Si-OH$ ) de la superficie silícea del mineral, en la práctica se requeriría la presencia de algún catalizador del tipo alquiltitanato, o amínico, para acelerar la condensación. Para conseguir un eficaz recubrimiento en substratos finamente divididos, la aplicación de los agentes de acoplamiento sobre las partículas se lleva a cabo en disolución (acuosa o hidroalcohólica). En estas condiciones los grupos -OR' del agente de acoplamiento se hidrolizan y forman silanoles, que pueden condensar posteriormente para dar siloxanos oligoméricos. Las reacciones son las siguientes:



La hidrólisis es relativamente rápida (minutos), mientras que la reacción de condensación es mucho más lenta (horas). Los grupos silanol del agente de acoplamiento condensan con los hidroxilos de la superficie del mineral (Figura 3.3), especialmente en la etapa de eliminación del disolvente (secado del mineral).

### 3.3.2.- SILANOS UCARSIL

Como sistema promotor de la adhesión, entre las partículas de talco y la matriz de polipropileno, se ha empleado una mezcla reactiva de dos silanos organofuncionales producidos por *UNION CARBIDE Co.* y facilitados por *REPSOL QUÍMICA S.A.* Su denominación es *Ucarsil PC-1A* y *Ucarsil PC-1B*. Dichos agentes se encuentran en la actualidad en periodo de experimentación, por lo que no se nos ha facilitado su formulación química exacta, aunque se sabe que el agente *PC-1B* es un trialcoxisilano ( $X = -OCH_3$  o  $-OCH_2CH_3$ ) con un resto hidrocarbonado insaturado. El agente *PC-1A* es igualmente un silano organofuncional, pero se encuentra mezclado con peróxidos.

La interacción de estos agentes de acoplamiento con una matriz no funcional, como es el PP, no está bien establecida, y depende básicamente de la naturaleza del grupo funcional (Y) del silano. El mecanismo más aceptado para los silanos vinílicos es la reacción de injerto entre la superficie tratada y la matriz poliolefínica, en presencia de radicales libres. En este sentido, la presencia de peróxidos en el *Ucarsil PC-1A* garantiza la formación de estos radicales libres iniciadores para la reacción de injerto.

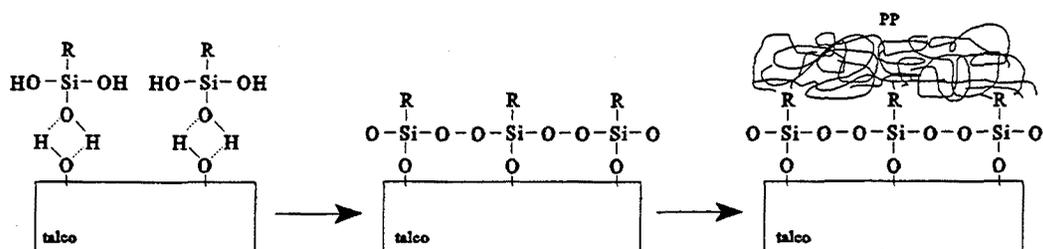


Figura 3.3.- Adhesión de la superficie del talco a la matriz de polipropileno.

Otro mecanismo que puede ser válido, y al que se alude en ocasiones, es la formación de una red polimérica interpenetrante entre el silano y el PP [Plueddemann, 1980].

### **3.4.- COMPUESTOS POLIPROPILENO-TALCO**

#### **3.4.1.- TRATAMIENTO SUPERFICIAL DEL TALCO CON LOS AGENTES DE ACOPLAMIENTO**

El tratamiento superficial del talco, previo a su mezcla con el PP, se llevó a cabo según las especificaciones recomendadas para los agentes de acoplamiento de tipo silano. La proporción de uno y otro silano fue de 3 partes de *Ucarsil PC-1A* por cada parte de *Ucarsil PC-1B*. Según los datos encontrados en la literatura [Plueddeman, 1982; Taranco, 1991; Pukánszky, 1995], la concentración de silano presente sobre superficies minerales, en procesos habituales de organofilización, oscila entre el 0.5% y el 3% en peso. Trotignon [1986] ha encontrado un valor óptimo en las propiedades de compuestos PP-mica con un 2% de silano sobre la superficie del mineral. Tomando como referencia este valor se preparó, por cada kilogramo de talco a tratar, una disolución hidroalcohólica conteniendo:

15  $cm^3$  de *Ucarsil PC-1A*  
5  $cm^3$  de *Ucarsil PC-1B*  
240  $cm^3$  de  $CH_3-OH$   
60  $cm^3$  de  $H_2O$

Trascurrido un tiempo de 20 minutos para asegurar la hidrólisis de los grupos (-OR') de los silanos, la disolución se mezcló con el talco, agitando suavemente para conseguir el total humedecimiento del mineral. El talco así tratado se secó en una estufa de aire a 90 °C durante 12 horas.

#### **3.4.2.- PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS POLIPROPILENO-TALCO**

Como se ha indicado en la Introducción de esta tesis, se prepararon dos series de compuestos PP-talco; una serie de materiales conteniendo el talco *Luzenac-1445* sin tratamiento superficial, con composiciones nominales en peso de talco entre el 2% y el 40%, denominada SERIE-N; y otra serie de compuestos conteniendo talco *Luzenac-1445* tratado superficialmente con los silanos (como se ha expuesto en el apartado

anterior) con las mismas composiciones nominales, denominada SERIE-S.

La SERIE-N se preparó por dilución, con el polipropileno *Isplen-051*, del compuesto comercial PM-347 (*REPSOL QUÍMICA S.A.*) que contiene un 40% en peso (nominal) de talco *Luzenac-1445* sobre una matriz del mismo polipropileno *Isplen-051*. El compuesto PM-347 incorpora adicionalmente una pequeña cantidad de negro de humo (~1.2%), que le sirve de colorante y de filtro ultravioleta, y cuyo efecto sobre las propiedades macroscópicas del compuesto es despreciable en comparación con el talco presente.

La SERIE-S de compuestos PP-talco se preparó diluyendo un compuesto no comercial, preparado para esta tesis, que denominamos PP40-S. Este compuesto fue preparado en las instalaciones de *REPSOL QUÍMICA S.A.* con el PP *Isplen-051* y un 40% en peso (nominal) de talco *Luzenac-1445* previamente tratado en nuestro laboratorio con los silanos, de la forma descrita.

A partir de los compuestos con el mayor contenido de talco, tanto natural (PM-347) como funcionalizado con los silanos (PP40-S), preparamos el resto de composiciones por dilución con el PP de referencia, *Isplen-051*. En los compuestos PM-347 y PP40-S el talco se encuentra bien dispersado en la matriz de PP, dada su preparación con extrusora de doble husillo. Por este motivo, para la preparación del resto de compuestos, fue suficiente con realizar las diluciones mediante una extrusora-granceadora de simple husillo (*Construcciones LIGALES*, Barcelona), equipo del que disponemos en nuestro laboratorio. El perfil de temperaturas en la extrusora fue:

(alimentación) 160 °C , 210 °C , 220 °C , 230 °C (boquilla)

En la Tabla 3.6 se recogen los porcentajes relativos de los distintos materiales que fue necesario mezclar en la extrusora para conseguir el intervalo de composiciones en talco deseado, así como la denominación de los materiales preparados.

**Tabla 3.6.-** Denominación de los compuestos PP-talco preparados.

DENOMINACIÓN	MATERIAL		
	Isplen-051 (% en peso)	PM-347 (% en peso)	PP40-S (% en peso)
PP	100		
PP2-N	96	4	
PP5-N	90	10	
PP10-N	75	25	
PP20-N	50	50	
PP40-N		100	
PP2-S	96		4
PP5-S	90		10
PP10-S	75		25
PP20-S	50		50
PP40-S			100

Fractura de Compuestos Polipropileno-Talco  
**MÉTODOS EXPERIMENTALES 4**



**CAPÍTULO 4****MÉTODOS EXPERIMENTALES****4.1.- PREPARACIÓN DE PROBETAS**

Las probetas para los ensayos se obtuvieron por inyección, con una máquina U-30/40 (MARGARIT S.L.). La presión de inyección fue de 20 MPa y el perfil de temperaturas el mismo que en la extrusora. A todas las probetas inyectadas se les realizó un tratamiento térmico (100 °C, 12 h) para aliviar tensiones y completar la cristalización.

**4.1.1.- PROBETAS DE TRACCIÓN**

Para el ensayo de tracción se han empleado probetas normalizadas en forma de halterio, que corresponden al "tipo I" de la norma ASTM D-638 [ASTM, 1969-b]. Las dimensiones se muestran en la Figura 4.1. El molde utilizado para la inyección de estas probetas es el de la figura 4 de la norma ASTM D-647 [ASTM, 1969-c].

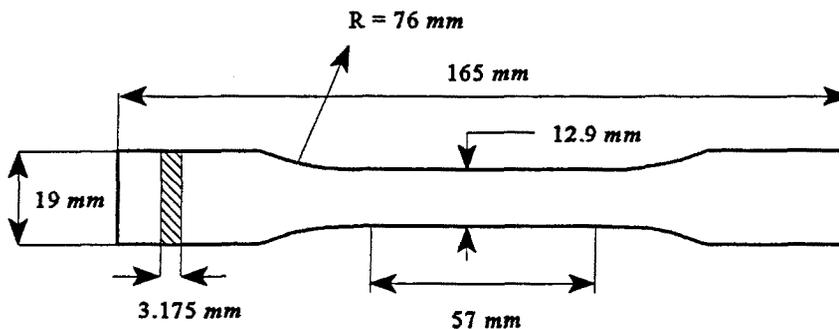


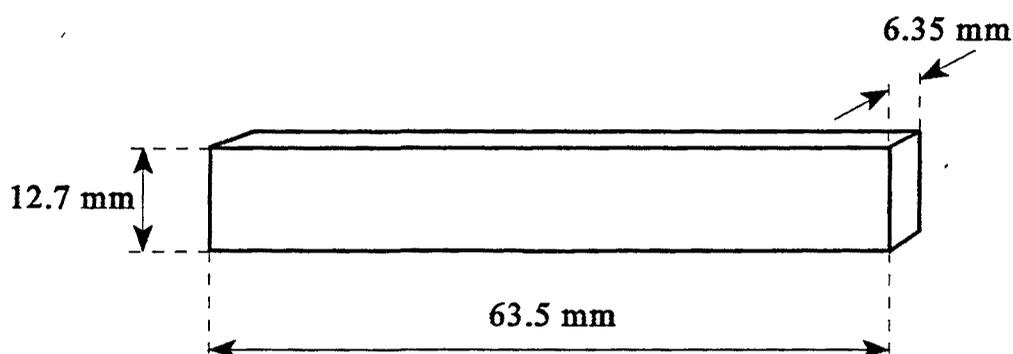
Figura 4.1.- Probeta de tracción "tipo I" según norma ASTM D-647.

#### 4.1.2.- PROBETAS DE FLEXIÓN

Se han empleado probetas en forma prismática de dimensiones:

$$6.35 \text{ mm} * 12.7 \text{ mm} * 63.5 \text{ mm}$$

Estas se obtuvieron cortando por la mitad barras prismáticas moldeadas por inyección en el molde de la *figura 4* de la norma ASTM D-647 [ASTM, 1969-c]. La geometría de las probetas de flexión se muestra en la *Figura 4.2*.



**Figura 4.2.-** *Probetas prismáticas para los ensayos de flexión.*

#### 4.1.3.- PROBETAS DE COMPRESIÓN

En los ensayos de compresión se han utilizado dos tipos de probetas diferentes. Por una parte, las barras prismáticas inyectadas de dimensiones:

$$6.35 \text{ mm} * 12.7 \text{ mm} * 127 \text{ mm}$$

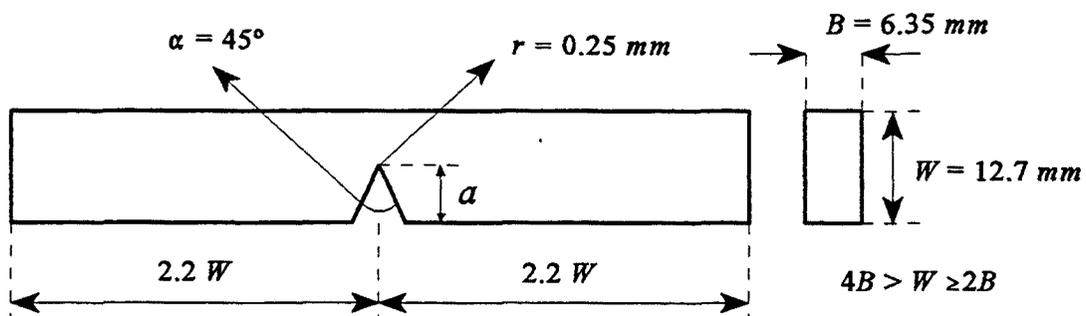
y por otra parte, la zona central calibrada de las probetas de tracción en forma de halterio; es decir una región de dicha probeta de dimensiones:

$$3.175 \text{ mm} * 12.9 \text{ mm} * 57 \text{ mm}$$

Ambos tipos de probetas se obtuvieron, como ya se ha indicado, por inyección en la cavidad correspondiente del molde de la *figura 4* de ASTM D-647 [ASTM, 1969-c].

#### 4.1.4.- PROBETAS PARA LOS ENSAYOS DE LA MECÁNICA DE LA FRACTURA

En estos ensayos se han utilizado exclusivamente probetas de flexión por tres puntos con geometría SENB (*Single edge notched bend*), la cual se ilustra en la Figura 4.3.



**Figura 4.3.- Geometría (SENB) de las probetas para los ensayos de la Mecánica de la Fractura.**

Para la preparación de estas probetas se partió de las barras prismáticas inyectadas, que se cortaron por la mitad para conseguir una longitud adecuada:

$$6.35 \text{ mm} * 12.7 \text{ mm} * 63.5 \text{ mm}$$

Estas dimensiones guardan las relaciones geométricas establecidas en los protocolos de norma del EGF (*European Group on Fracture*) y posteriores del ESIS (*European Structural Integrity Society*) para las probetas SENB.

Las entallas con la forma según la norma ASTM D-256 [ASTM, 1969-a] se realizaron mediante una entalladora motorizada marca CEAST. El ángulo de la entalla es de  $45^\circ$ , y el radio de la punta de  $0.25 \text{ mm}$ . Sin embargo, la punta de la entalla se agudizó manualmente, antes de los ensayos con una cuchilla de afeitado, tal como establecen los protocolos del EGF para los ensayos de fractura con materiales plásticos.

## 4.2.- CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LOS COMPUESTOS

### 4.2.1.- DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN EN PESO DE TALCO

Para determinar con exactitud la composición ponderal de la fase mineral en los compuestos PP-talco, se realizó el ensayo normalizado de determinación del contenido en cenizas de materiales plásticos, según la norma UNE 53-090 [UNE, 1976].

La calcinación se realizó a 600 °C en un horno de mufla. En estas condiciones el PP se transforma totalmente en sustancias volátiles, mientras que la carga mineral *Luzenac 1445* sólo sufre pequeñas pérdidas de peso (<2%), que pueden ser despreciadas, asociadas a sus impurezas [Alonso, 1994]: A 326 °C ocurre la deshidroxilación de la capa brucítica de la clorita, y entre 460 °C y 625 °C la primera descarbonatación de la dolomita presente. La temperatura de descomposición del talco se sitúa alrededor de los 900 °C.

El porcentaje en masa de cenizas (talco) se obtiene por la fórmula:

$$\%T = \frac{m_1}{m_0} 100 \quad (4.1)$$

en donde:

$m_0$  = Masa en gramos de la muestra

$m_1$  = Masa en gramos de las cenizas

Dado que el material *PM-347* (PP40-N), empleado para la preparación de los compuestos PP-talco de la Serie-N, es de color negro, se procedió a determinar su contenido en negro de carbono. Esta sustancia es añadida en pequeñas cantidades a los compuestos comerciales de PP, como colorante y filtro ultravioleta.

El ensayo se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la Norma UNE 53-375 [UNE, 1983]. Consiste en pirolizar la muestra en atmósfera de  $N_2$  y calcinarla posteriormente. El contenido en negro de carbono se obtiene a partir de la fórmula:

$$\%N = \frac{m_1 - m_2}{m} 100 \quad (4.2)$$

en donde:

$m$  = Masa de la muestra original.

$m_1$  = Masa de la navicilla con la muestra después de la pirólisis.

$m_2$  = Masa de la navicilla con las cenizas después de la calcinación.

#### 4.2.2.- MEDIDA DE LA DENSIDAD

La densidad del compuesto, en principio, puede estimarse con los valores de la densidad del PP ( $\rho_{PP} = 0.9 \text{ gcm}^{-3}$ ) y del talco ( $\rho_{talco} = 2.7 \text{ gcm}^{-3}$ ), encontrados en las tablas, y con el valor  $W_p$  obtenido experimentalmente; de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{W_p}{\rho_{talco}} + \frac{(1 - W_p)}{\rho_{PP}} \quad (4.3)$$

Para disponer de valores totalmente experimentales se determinó la densidad del PP y de cada compuesto PP-talco, empleando el método de la balanza de Mohr.

Una muestra de material, de masa conocida ( $M$ ), se pesa suspendida en el seno de un líquido de densidad conocida, obteniéndose un peso  $M'$ . La diferencia  $M - M'$  corresponde al peso de líquido desalojado. Como líquido de referencia se utilizó etanol, por ser menos denso que el polipropileno ( $\rho_{EtOH} = 0.79 \text{ gcm}^{-3}$ ). El valor de la densidad de cada compuesto ( $\rho_c$ ) se obtiene con la fórmula:

$$\rho_c = \frac{M \rho_{EtOH}}{M - M'} \quad (4.4)$$

#### 4.2.3.- DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN EN VOLUMEN

- i) La fracción en volumen que ocupan las partículas de talco ( $V_p$ ) en cada compuesto se puede calcular a partir de los valores experimentales  $W_p$  y  $\rho_c$ , y del valor de la densidad del talco ( $\rho_{talco} = 2.7 \text{ g cm}^{-3}$ ), con la siguiente fórmula:

$$V_p = \frac{\rho_c}{\rho_{talco}} W_p \quad (4.5)$$

- ii) Asimismo, la fracción en volumen de partículas puede obtenerse exclusivamente a partir de medidas de densidad, según la expresión:

$$V_p = \frac{\rho_c - \rho_{PP}}{\rho_{talco} - \rho_{PP}} \quad (4.6)$$

- iii) Por otra parte, también se calculó la fracción en volumen de huecos ( $V_h$ ) de cada compuesto PP-talco, según la ecuación:

$$V_h = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_{talco}} W_p - \frac{\rho_c}{\rho_{PP}} (1 - W_p) \quad (4.7)$$

En todos los casos  $\rho_{PP}$  y  $\rho_c$  son los valores respectivos de la densidad obtenida experimentalmente para el PP y para el compuesto.

#### 4.2.4.- DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

Con objeto de estimar comparativamente la fluidez de los compuestos PP-talco en estado fundido, se determinó el índice de fluidez (MFI) de cada uno de ellos, según el procedimiento "A" de la norma ASTM D-1238 [ASTM, 1990]. El índice de fluidez es una medida relacionada con la viscosidad del fundido a bajos esfuerzos de cizalla.

Se empleó un plastómetro de extrusión de la marca *CEAST*. Las condiciones del ensayo fueron las recomendadas en la norma para el polipropileno:

Temperatura:	230 °C
Carga:	2160 g

#### 4.2.5.- DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO VICAT

La temperatura de reblandecimiento VICAT es la temperatura, en grados Celsius, a la que una aguja normalizada penetra 1 mm en una probeta de material termoplástico; y con ella se obtiene una medida de la temperatura a la que el material comienza a reblandecerse rápidamente.

El ensayo se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE 53-118 [UNE, 1978] en un equipo de la marca *CEAST*. La carga impuesta ha sido de 9.81 N (1 Kgf) y la velocidad de calentamiento 120 °C/h. Las probetas empleadas fueron obtenidas de la zona central de las de tracción, con las siguientes dimensiones que satisfacen los requisitos de la norma:

3.175 mm \* 12.9 mm \* 10 mm

La temperatura de reblandecimiento VICAT de cada compuesto ha sido el resultado de la media aritmética de los valores encontrados en tres determinaciones.

#### 4.2.6.- DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE FLEXIÓN BAJO CARGA (HDT)

El objeto de este ensayo normalizado es determinar la temperatura a la que una probeta sufre una deformación convencional bajo una carga determinada, como consecuencia de una elevación programada de la temperatura.

El ensayo se realizó siguiendo el procedimiento "A" descrito en la norma UNE 53-075 [UNE, 1979] en un equipo de la marca *CEAST*. La tensión impuesta fue de 1.8 MPa, la velocidad de calentamiento 120 °C/h y la distancia entre apoyos 100 mm.

Las probetas empleadas fueron las barras prismáticas moldeadas por inyección, de dimensiones:

$$6.35 \text{ mm} * 12.7 \text{ mm} * 127 \text{ mm}$$

La temperatura de flexión bajo carga, en estas condiciones, es la temperatura a la cual la probeta presenta una flecha normal de  $0.26 \text{ mm}$ .

El valor HDT obtenido fue la media de tres determinaciones para cada compuesto.

#### 4.2.7.- ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA (FT-IR)

Se ha empleado la espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) para analizar la naturaleza de las partículas de talco, tanto las tratadas con los agentes de acoplamiento como las no tratadas, y así observar el posible efecto que ocasionan los silanos sobre el mineral, particularmente a nivel de su naturaleza superficial, pues es a este nivel donde se puede alterar la adhesión partícula-matriz en los compuestos PP-talco.

El equipamiento utilizado ha sido un espectrofotómetro (FT-IR) *NICOLET 510 M* con óptica de yoduro de cesio (CsI), al que va conectado un dispositivo informático para la adquisición y tratamiento de los espectros.

La preparación de las muestras consistió en dispersar el talco ( $5 \text{ mg}$ ), antes y después de su tratamiento con los silanos, en una matriz ( $300 \text{ mg}$ ) de bromuro potásico (KBr). A continuación, esta dispersión se compacta en un molde para consolidarla en forma de pastilla, mediante la acción de una prensa de compresión que ejerce  $10 \text{ Tn}$  durante  $2 \text{ min}$ .

El registro del fondo (*background*) y de los espectros se realizó con 10 barridos, a una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.3.- CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Utilizando técnicas de microscopía óptica y electrónica se ha observado la morfología de las partículas del talco *Luzenac-1445* empleado como carga en los compuestos, y también la morfología cristalina de la matriz de PP. Debido a su carácter laminar, las partículas de talco se orientan, y existe un gradiente de orientación de tales partículas en las probetas moldeadas por inyección, lo que ocasiona anisotropía. Por ello, también se analizó esta morfología inducida durante el procesado de los compuestos.

#### 4.3.1.- MICROSCOPIA ÓPTICA

Se ha empleado un microscopio óptico de transmisión de la marca *CARTON* provisto de luz polarizada, para observar la textura cristalina alcanzada en el PP y en los compuestos PP-talco. En concreto, se observó el tamaño medio esferulítico alcanzado por las muestras previamente fundidas y recristalizadas en iguales condiciones de temperatura y tiempo. Estas observaciones nos sirvieron de apoyo en el estudio de la capacidad nucleante del talco, efectuado por técnicas de DSC, como se describe más adelante.

También nos hemos servido de la microscopía óptica de reflexión para medir la longitud de las grietas provocadas en los ensayos de la Mecánica de la Fractura (ensayos de integral  $J$ ). Para tal fin, se empleó un proyector de perfiles *NIKON-6C* sobre las superficies de fractura de las probetas ensayadas. De esta forma se pudo observar todo el frente de avance de la grieta propagada. También se utilizó un microscopio óptico de reflexión de la marca *CARTON* sobre cortes transversales efectuados en las probetas SENB, ensayadas sin llegar a la fractura.

A los microscopios ópticos se les conectó una videocámara (*NAGAI*) para facilitar la observación.

#### 4.3.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El análisis morfológico del talco y de las probetas moldeadas por inyección se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se utilizaron indistintamente dos equipos de la marca *JEOL* de características similares.

## 4.4.- CARACTERIZACIÓN TÉRMICA POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica del análisis térmico ampliamente utilizada en el campo de los materiales poliméricos, que nos permite obtener información rápida y precisa sobre transformaciones de fase, y propiedades térmicas relacionadas con la estructura molecular, procesado, morfología, etc.

En la presente tesis se ha aplicado el análisis térmico al estudio de las características de cristalización y fusión del polipropileno en los compuestos PP-talco; así se evalúa el efecto que, a este nivel, ejerce el contenido y la funcionalización del talco, teniendo en cuenta que cambios a nivel de la cristalinidad de la matriz condicionan la respuesta mecánica y de fractura de estos materiales compuestos.

Se realizó un estudio cinético de la cristalización del PP mediante experimentos, tanto dinámicos como isotérmicos, diseñados para tal fin. De este modo se pudo evaluar la capacidad nucleante del talco en la cristalinidad del polipropileno.

Para la realización de los ensayos se han utilizado dos calorímetros DSC de la marca *METTLER*, de flujo de calor con doble horno. Para los ensayos dinámicos se utilizó un DSC-30 controlado por computador y refrigerado por nitrógeno, mientras que en los ensayos isotérmicos se empleó un DSC-20 refrigerado por metanol.

### 4.4.1.- ENSAYOS DINÁMICOS DE FUSIÓN Y CRISTALIZACIÓN

Inicialmente, para caracterizar de forma general el comportamiento térmico de los materiales PP-talco preparados, se llevaron a cabo ensayos dinámicos por DSC, empleando una velocidad de enfriamiento-calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , velocidad habitual en este tipo de estudios. El peso de muestra en estos ensayos fue de  $7\text{ mg}$ .

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los siguientes parámetros:

i) **Temperatura de fusión ( $T_m$ ).** La fusión es una transición de fase endotérmica, representada en el termograma por un pico negativo. Se toma como punto de fusión el mínimo de la curva, referido a una muestra patrón de Indio sometida al mismo régimen de calentamiento que la muestra problema.

ii) **Temperatura de cristalización ( $T_c$ ).** La cristalización es una transición de fase exotérmica, representada en el termograma por un pico positivo. Se toma como punto de cristalización el máximo de la curva.

iii) **Entalpías de fusión y cristalización ( $\Delta H_m$  y  $\Delta H_c$ ).** El área del pico correspondiente a una fusión o cristalización es proporcional a la variación de entalpía de la muestra a lo largo del calentamiento o el enfriamiento, a través de una constante de calibración.

Las muestras se calentaron hasta 200 °C a una velocidad de 10 °C/min, manteniéndose a esta temperatura durante 5 minutos, para borrar su historia térmica. Posteriormente, las muestras se enfriaron hasta 30 °C, a una velocidad de 10 °C/min para obtener los registros asociados a la cristalización de la matriz de polipropileno. A continuación, las muestras se llevaron hasta una temperatura de 200 °C, a la misma velocidad de calentamiento de 10 °C/min, para registrar las endotermas de fusión.

A partir de los registros obtenidos en estos ensayos se determinaron las temperaturas de cristalización y fusión como las temperaturas de los picos exotérmico y endotérmico ( $T_c$  y  $T_m$ ), y también las entalpías asociadas a estas transiciones ( $\Delta H_c$  y  $\Delta H_m$ ).

Con los valores de entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ), corregidos de forma lineal según la composición de polímero en cada muestra, se pudo estimar un grado de cristalinidad ( $X_c$ ) asociado al polipropileno en cada compuesto PP-talco, como el cociente entre  $\Delta H_m$  y el valor teórico de la entalpía para un polipropileno supuesto 100 % cristalino y monodisperso ( $\Delta H_m^0$ ). Se tomó el valor de 207.1 J/g reportado por Wunderlich [1990].

#### 4.4.2.- ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA

En general, la transformación de fase de un polímero como el PP, desde un estado fundido hasta un estado semicristalino, supone dos procesos sucesivos. Uno es el denominado de iniciación o nucleación, por el cual aparece la nueva fase, y posteriormente, el crecimiento de esta nueva fase a expensas de la primera. La nucleación puede ocurrir de manera homogénea, por fluctuaciones estáticas de la fase original, o de forma heterogénea, por la formación de núcleos catalizados por impurezas o heterogeneidades. La aproximación de libre crecimiento supone que la evolución de un centro de crecimiento individual (núcleo) es independiente de la

masa ya transformada, así como del crecimiento paralelo de otros centros.

Para evaluar la capacidad nucleante del talco sobre el PP, y analizar la influencia de su tratamiento superficial con los silanos sobre este aspecto, se aplicó la teoría de Avrami [1939, 1940, 1941] referente a la cinética de la cristalización. Según Avrami, la evolución de la cristalinidad de un fundido en un proceso de cristalización puede expresarse como:

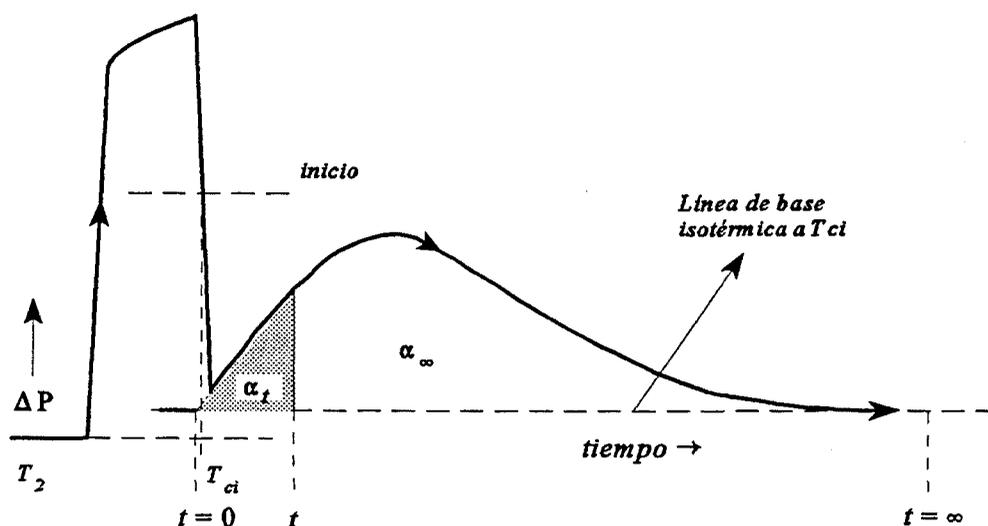
$$X_t = \frac{\alpha_t}{\alpha_\infty} = 1 - \exp[-K(T)t^n] \quad (4.8)$$

siendo  $X_t$  la fracción de volumen transformada (cristalizada) en un tiempo  $t$  ( $\alpha_t$  es la cristalinidad a tiempo  $t$  y  $\alpha_\infty$  es la cristalinidad a tiempo infinito)  $K(T)$  un parámetro característico del desarrollo de Avrami, denominado constante de velocidad de cristalización, que inicialmente depende de la velocidad de nucleación y de crecimiento cristalino, aunque como la velocidad lineal de crecimiento cristalino se puede suponer constante a una temperatura dada, la constante de velocidad,  $K$ , será indicativa de la velocidad de nucleación en los procesos de cristalización isotérmica. Por su parte,  $n$  es un parámetro geométrico indicativo del proceso de nucleación y crecimiento. Por ejemplo, para nucleación homogénea y crecimiento tridimensional  $n = 4$ ; para nucleación heterogénea y crecimiento mono y bidimensional  $n = 2$  y 3 respectivamente.

Se llevaron a cabo experimentos de cristalización isotérmica sobre el PP sin cargar y sobre sus compuestos con la menor cantidad de talco de cada serie (PP2-N y PP2-S). Las muestras fueron fundidas a 230 °C durante 5 min. para borrar su historia térmica, y entonces enfriadas (refrigerante metanol) a la máxima velocidad del aparato hasta la temperatura de cristalización isotérmica ( $T_{ci}$ ), a la cual se mantuvieron durante el tiempo necesario hasta obtener la señal exotérmica completa asociada a la cristalización (Figura 4.4). Las temperaturas seleccionadas para las cristalizaciones isotérmicas estuvieron en el rango 128-146 °C, dependiendo del compuesto.

La velocidad global del proceso de cristalización fue caracterizada por el tiempo transcurrido hasta alcanzarse el 50 % de la cristalinidad en cada muestra ( $\tau_{1/2}$ ), y la velocidad de nucleación por el valor de la constante de velocidad,  $K$ , de la ecuación de Avrami. La obtención de los parámetros de la ecuación de Avrami se realizó a partir del ajuste lineal [Wunderlich, 1976] de los puntos  $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-X_t)]$  frente a  $\text{Ln}(t-t_0)$ ,

siendo  $X_t$  la fracción de PP cristalizado en un tiempo  $t$ , obtenida por integración gráfica, y  $t_0$  el tiempo de inicio, tal como se muestra en la Figura 4.4.



**Figura 4.4.-** Registro DSC correspondiente a la cristalización isotérmica. La muestra, inicialmente a la temperatura  $T_2$ , se enfría bruscamente hasta la temperatura de cristalización isotérmica,  $T_{ci}$ , que se mantiene constante durante la transición.

Las experiencias de este apartado se realizaron con un peso de muestra que osciló entre 12 y 14 mg obtenidas de una misma región en las probetas halterio inyectadas.

#### 4.4.3.- ENSAYOS DE FUSIÓN TRAS CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA

Tras cada proceso de cristalización isotérmica las muestras se fundieron, a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $230\text{ }^\circ\text{C}$ , registrándose las señales de fusión correspondientes para analizar, cualitativamente, las posibles diferencias de cristalinidad generada durante la cristalización en los compuestos estudiados. Además, con los valores de las temperaturas de estos picos de fusión ( $T_{mi}$ ) pudimos estimar, por extrapolación, la temperatura de fusión de equilibrio ( $T_m^0$ ) del PP [Fatou, 1971; Wunderlich, 1980].

El punto de fusión de equilibrio de un polímero se define como la temperatura de fusión de un cristal de espesor infinito en equilibrio con el fundido. Se han

desarrollado varias ecuaciones para relacionar el punto de fusión con la naturaleza de los cristales, una de las más utilizadas es:

$$T_m = T_m^0 \left[ 1 - \frac{2\sigma_e}{L\Delta H_m} \right] \quad (4.9)$$

donde  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión,  $L$  es el espesor lamelar, y  $\sigma_e$  la energía superficial específica del cristal.

Los polímeros cristalizados por los procedimientos habituales tienen puntos de fusión muy por debajo de  $T_m^0$  por el hecho de que sus cristales son de pequeño tamaño e imperfectos. El punto de fusión de equilibrio es una magnitud fundamental en la teoría termodinámica de cristalización de polímeros, y su valor puede estimarse experimentalmente por varios métodos. En el presente trabajo se empleó el método descrito por Hoffman [1962] y Weeks [1963] según el cual se representa  $T_{mi}$  frente a  $T_{ci}$  y se extrapola para  $T_{mi} = T_{ci}$ .

#### 4.4.4.- CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN NO ISOTÉRMICA

Para profundizar en el estudio de la cristalización del PP cargado con partículas de talco, se ha aplicado un procedimiento DSC no isotérmico que mide la cinética de cristalización media y permite determinar la actividad de nucleación de una carga o substrato, así como la energía superficial de los cristales poliméricos formados [Alonso, 1994; Dobрева, 1995]. Este procedimiento presenta la ventaja de una mayor rapidez frente a los típicos ensayos isotérmicos, y se basa en una aproximación teórica de la ecuación de Avrami a procesos dinámicos, desarrollada por Dobрева y Gutzow [1990 y 1991].

Los autores parten de la siguiente expresión para la constante de velocidad ( $K$ ) de la teoría de Avrami, aceptando condiciones de cristalización esporádica, es decir, cuando la muestra cristaliza tras haber sido calentada por encima de su  $T_m$ :

$$K(T) = \omega G^{n-1} I \quad (4.10)$$

donde  $\omega$  es un factor geométrico relacionado con la naturaleza de los núcleos,  $G$  es

la velocidad de crecimiento lineal, e  $I$  es la velocidad de nucleación. La dependencia de la velocidad de nucleación ( $I$ ) a partir del fundido, con la temperatura, la proporciona la teoría clásica de formación de una fase:

$$I(T) = cte \left( \frac{1}{\eta} \right) \exp \left( - \frac{A_{K3}}{kT} \right) \quad (4.11)$$

siendo  $A_{K3}$  el trabajo termodinámico de formación tridimensional de un núcleo y  $\eta$  la viscosidad del fundido.

En su desarrollo final, los autores llegan a la siguiente relación para condiciones de nucleación esporádica:

$$\text{Log } q \approx cte - \frac{B}{2.3 \Delta T_p^2} \quad (4.12)$$

donde  $q$  representa la velocidad de enfriamiento desde el fundido y  $\Delta T_p$  es el subenfriamiento ( $\Delta T_p = T_m - T_p$ , siendo  $T_m$  la temperatura de fusión y  $T_p$  la temperatura del pico de cristalización). En su expresión,  $B$  agrupa a una serie de constantes:

$$B = \frac{16 \pi \sigma^3 V_m^2}{3 k T_m \Delta S_m^2 n} \quad (4.13)$$

$\sigma$  es la energía libre superficial de la interfase cristal-fundido,  $V_m$  el volumen molar de la sustancia que cristaliza,  $k$  la constante de Boltzman,  $\Delta S_m$  la entropía molar del fundido, y  $n$  el exponente de Avrami. En la expresión (4.13) está implícito  $A_{K3}$ .

Cuando el polímero cristaliza desde el fundido, en presencia de un agente nucleante, podemos definir su actividad de nucleación ( $\theta$ ) como la relación entre los trabajos de nucleación tridimensional, con y sin agente nucleante ( $A_{K3}^*$  y  $A_{K3}^0$  respectivamente).

$$\theta = \frac{A_{K3}^*}{A_{K3}^0} \quad (4.14)$$

Bajo las condiciones de cristalización indicadas, el valor de  $n$  debe considerarse constante, independientemente de la presencia o ausencia del agente nucleante. Por tanto, se mantiene la relación entre  $A_{K3}$  y  $B$ :

$$\theta = \frac{A_{K3}^*}{A_{K3}^0} = \frac{B^*}{B^0} \quad (4.15)$$

y el mismo desarrollo teórico, aplicado al polímero cargado [Dobrevá, 1993-a, 1993-b], conduce a:

$$\text{Log } q \approx \text{cte} - \frac{B^0 \theta}{2.3 \Delta T_p^2} \quad (4.16)$$

siendo  $B^*$  el valor de  $B$  para el polímero cargado y  $B^0$  para el polímero puro.

De acuerdo con esta expresión, una representación experimental de  $\text{Log } q$  frente a  $1/\Delta T_p^2$  debe ajustarse a una línea recta. Las rectas obtenidas para el PP sin cargar y los distintos compuestos PP-talco tendrán distintas pendientes. La actividad de nucleación normalizada en los compuestos PP-talco vendrá dada por la relación entre las pendientes de las rectas obtenidas para los compuestos PP-talco y la del PP sin cargar.

Las medidas experimentales se llevaron a cabo en el DSC-30 refrigerado por nitrógeno. Una vez borrada su historia térmica, las muestras (5 mg) se enfriaron a las siguientes velocidades para registrar la cristalización:

$$5 - 10 - 20 - 30 - 40 - 80 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$$

En estas condiciones se tomó como temperatura máxima de subenfriamiento ( $T_p$ ) la correspondiente al pico de cristalización.

## 4.5.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

La caracterización mecánica de los diferentes materiales se llevó a cabo mediante ensayos clásicos de tracción, flexión y compresión. Los ensayos específicos de la Mecánica de la Fractura se explican en el apartado 4.6.

Se han empleado indistintamente dos máquinas universales de ensayos, de velocidad de desplazamiento constante, una INSTRON modelo 4507 y una ADAMEL modelo DY-34, dotadas con sendos programas informáticos de adquisición y tratamiento de datos. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20-25 °C), y se ensayaron como mínimo cinco probetas para cada material y para cada velocidad de deformación impuesta.

### 4.5.1.- ENSAYO DE TRACCIÓN

Se siguió el procedimiento descrito en la norma ASTM D-638 [1969-b], utilizando las probetas normalizadas en forma de halterio (apartado 4.1.1).

Para obtener las curvas tensión-deformación se dispuso de un extensómetro láser HOUNSFIELD modelo 500-L adaptado a la máquina de ensayos mediante un *interface* específico para tal fin. Este tipo de extensómetro proporciona medidas de la deformación de hasta el 1000 %, con una exactitud del 0.01 %. La longitud inicial de referencia se puede seleccionar a medida, delimitándose mediante unas marcas adhesivas sobre la región central calibrada de la probeta.

A fin de evaluar la influencia de la velocidad de deformación sobre las características a tracción de los compuestos PP-talco, se realizaron los ensayos a diferentes velocidades de desplazamiento de mordazas, en el rango 1-500 mm/min. La velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) se obtiene mediante la expresión:

$$\dot{\epsilon} = \frac{v}{L_0} \quad (4.17)$$

donde  $v$  es la velocidad de separación de mordazas y  $L_0$  es la longitud inicial de referencia, correspondiente a la distancia entre marcas de la probeta.

Mediante los ensayos de tracción se han determinado las siguientes características:

- i) Módulo elástico o de Young ( $E$ ).** Obtenido como la pendiente de la zona lineal de la curva tensión-deformación.
- ii) Resistencia a la tracción ( $\sigma_t$ ).** Definida como el valor de la tensión en el punto de carga máxima, o límite de fluencia, de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma_t = \frac{P_t}{A_0} \quad (4.18)$$

donde  $P_t$  es la carga máxima y  $A_0$  es la sección transversal inicial de la probeta (3.175 x 12.9 mm<sup>2</sup>).

- iii) Alargamiento en el límite de fluencia ( $e_t$ ).** Definido por la fórmula:

$$e_t = \frac{L_t - L_0}{L_0} 100 \quad (4.19)$$

Siendo  $L_t$  la longitud medida en el límite de fluencia, y  $L_0$  la longitud inicial.

- iiii) Energía en el límite de fluencia ( $U_t$ ).** Calculada como el área bajo la curva carga-desplazamiento, hasta el límite de fluencia.

#### 4.5.2.- ENSAYO DE COMPRESIÓN

El ensayo de compresión se realizó sobre los dos tipos de probetas descritos en el apartado 4.1.3. Se utilizaron dos soportes de compresión con anchuras ( $h$ ) diferentes; uno de 5 mm sobre las probetas de 6.35 mm de espesor ( $B$ ); y el otro de 6.4 mm sobre las probetas de 3.175 mm. En este último caso se aseguran condiciones de deformación plana [Williams, 1964], para lo cual debe cumplirse:

$$2 \leq \frac{h}{B} \leq 4 \quad (4.20)$$

La geometría del ensayo se muestra en la siguiente figura:

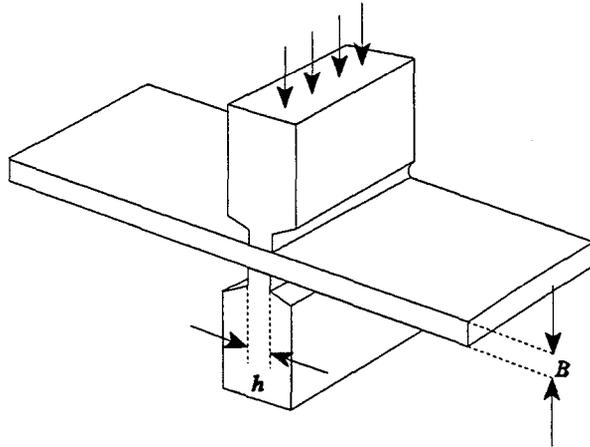


Figura 4.5.- Geometría del ensayo de compresión.

El ensayo de compresión se llevó a cabo a una velocidad de  $1 \text{ mm/min}$ . La velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) viene definida por la expresión:

$$\dot{\epsilon} = \frac{v}{L_0} \quad (4.21)$$

donde  $v$  es la velocidad de movimiento del bastidor ( $1 \text{ mm/min}$ ) y  $L_0$  es la longitud inicial ( $6.35 \text{ mm}$  y  $3.175 \text{ mm}$  respectivamente para las dos geometrías de probeta).

La superficie de contacto de la probeta con los soportes se cubrió con una fina capa de bisulfuro de molibdeno antes de ser ensayada, para minimizar la fricción.

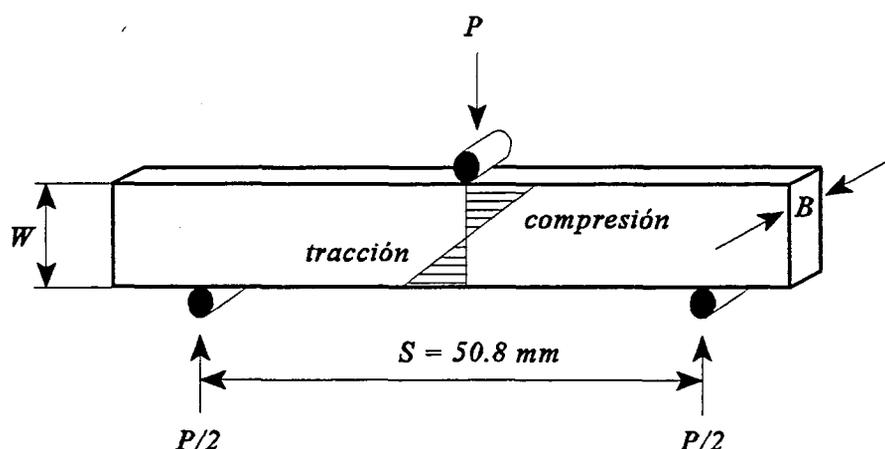
Se determinó la resistencia a la compresión ( $\sigma_c$ ), como el valor de la tensión en el límite de fluencia, de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma_c = \frac{P_c}{A_0} \quad (4.22)$$

siendo  $P_c$  la fuerza en el límite de fluencia y  $A_0$  el área sobre la que actúa la fuerza ( $5 \times 12,7 \text{ mm}^2$ , y  $6,4 \times 12,9 \text{ mm}^2$  respectivamente para cada geometría utilizada).

#### 4.5.3.- ENSAYO DE FLEXIÓN

Cuando una barra prismática está solicitada a flexión por tres puntos, la distribución de tensiones en la sección central es de forma triangular, como se puede observar en la Figura 4.6.



**Figura 4.6.- Geometría del ensayo de flexión y distribución de tensiones sobre la probeta.**

Las tensiones máximas se encuentran en la parte superior e inferior de la probeta. Las fibras longitudinales de la parte superior están sometidas a compresión y las de la parte inferior a tracción, encontrando una línea neutra en la parte central.

Las probetas empleadas en el ensayo de flexión se han descrito en el apartado 4.1.2., siendo la distancia entre apoyos ( $S$ ) de  $50.8 \text{ mm}$ ; es decir, hemos mantenido en el ensayo de flexión las mismas relaciones geométricas que en los ensayos de la Mecánica de la Fractura.

Se determinaron los valores del módulo aparente de elasticidad por flexión ( $E_F$ ) y de la tensión máxima en la cara de tracción (resistencia a la flexión,  $\sigma_F$ ).

Al aplicar una carga  $P$  en el centro de una probeta simplemente apoyada, la deflexión ( $Y$ ) viene dada por [Timoshenko, 1970]:

$$Y = \frac{PS^3}{48EI} \quad (4.23)$$

donde  $P$  es la carga aplicada,  $S$  la distancia entre apoyos,  $E$  el módulo elástico del material e  $I$  es el momento de inercia de la sección. Para una sección rectangular de anchura  $W$  y espesor  $B$  tenemos:

$$I = \frac{BW^3}{12} \quad (4.24)$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores podemos calcular un módulo aparente de elasticidad por flexión ( $E_f$ ) en función de la geometría de la probeta y de la deflexión producida por la aplicación de la carga:

$$E_f = \frac{S^3}{4BW^3} \left[ \frac{\Delta P}{\Delta Y} \right] \quad (4.25)$$

La parte encerrada entre corchetes representa la variación de la fuerza respecto a la deflexión en el dominio elástico del material, es decir, la pendiente inicial del registro carga-desplazamiento. El valor de  $E_f$  debe considerarse únicamente como un valor aproximado del módulo de Young.

Además, cuando se considera el efecto de la tensión cortante en el punto de acción de la carga concentrada, la deflexión viene dada por [Timoshenko, 1982]:

$$Y = \frac{PS^3}{48EI} + \frac{PS}{2W} \left[ \frac{3}{4G} - \frac{3}{10E} - \frac{3\nu}{4E} \right] - 0.21 \frac{P}{E} \quad (4.26)$$

Introduciendo aquí la relación entre el módulo de cizalla,  $G$ , y el módulo elástico,  $E$ , (ecuación 2.1) y para un valor de  $\nu = 0.3$  se obtiene [Dutton, 1991]:

$$E_F = \frac{PS^3}{4BW^3Y} \left[ 1 + 2.85\left(\frac{W}{S}\right)^2 - 0.84\left(\frac{W}{S}\right)^3 \right] \quad (4.27)$$

Además de la ecuación (4.25), se ha utilizado la (4.27) para obtener el módulo de elasticidad por flexión corregido por los efectos de cizalla.

La tensión máxima en la cara de tracción,  $\sigma_F$  (resistencia a la flexión), se obtuvo a partir de:

$$\sigma_F = \frac{3PS}{2BW^2} \quad (4.28)$$

Los ensayos de flexión se realizaron con velocidades del bastidor de 1 y 100 *mm/min*. La velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) correspondiente se obtiene de la expresión:

$$\dot{\epsilon} = \frac{6vW}{S^2} \quad (4.29)$$

siendo  $v$  la velocidad de movimiento del bastidor,  $W$  la anchura de la probeta y  $S$  la distancia entre apoyos.

## 4.6.- ENSAYOS DE LA MECÁNICA DE LA FRACTURA

Mediante estos ensayos se determinan los parámetros de fractura  $K_{IC}$ ,  $G_{IC}$  y  $J_{IC}$ . La geometría seleccionada para la realización de estos ensayos ha sido la geometría SENB (apartados 2.2.1.5 y 4.1.4). La selección de esta geometría se justifica por la posibilidad de realizar el estudio comparativo de la fractura a baja velocidad de deformación y a alta, mediante el empleo de las técnicas de impacto pendular (*Charpy*), sin cambiar la geometría del ensayo.

Distinguiremos, por lo tanto, entre ensayos a baja velocidad de deformación y a alta. Básicamente, los primeros se llevaron a cabo sobre probetas con profundidad de entalla constante, mientras que los segundos se realizaron sobre probetas con un amplio rango de profundidades de entalla, con el fin de comprobar la validez de la teoría, es decir, verificar la independencia de los parámetros  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  respecto a la geometría de la probeta. Como ya se ha indicado, antes de cada ensayo se agudizó manualmente la punta de la entalla con una cuchilla de afeitar, dejando transcurrir aproximadamente 1 hora para su acomodación. Se empleó un mínimo de 12 probetas por cada material y tipo de ensayo.

### 4.6.1.- ENSAYOS A BAJA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN.

Consistieron en ensayos de flexión por tres puntos, sobre las probetas SENB. Para su realización se emplearon indistintamente dos máquinas universales de ensayos, de velocidad de desplazamiento constante; una *INSTRON 4507* y una *ADAMEL DY-34*. La velocidad de desplazamiento de mordazas fue de  $1 \text{ mm/min}$ , la distancia entre apoyos ( $S$ ) de  $50.8 \text{ mm}$ , y la temperatura de los ensayos la del ambiente.

#### 4.6.1.1.- DETERMINACIÓN DE $K_{IC}$ Y $G_{IC}$ . APLICACIÓN DE LA LEFM.

Se ha seguido el protocolo de ensayo para materiales plásticos propuesto por el Grupo Europeo de Fractura [EGF, 1990-a]. Este protocolo considera ya la determinación de  $G_c$  para los materiales plásticos, al contrario de lo que sucedía en las anteriores normas para metales; por ejemplo en la ASTM E-399 [ASTM, 1983].

En estos ensayos se registra la curva carga-desplazamiento. En la mayoría de los casos

se observa desviación de la linealidad, que puede deberse a la deformación plástica en la punta de la grieta o a cierto crecimiento estable de grieta antes de la inestabilidad. Entonces, el valor real de iniciación de la fractura no es el valor de máxima carga,  $P_{\max}$ , tomándose la regla arbitraria de la norma ASTM E-399, según la cual se dibuja la línea de flexibilidad (*compliance*) inicial,  $C$ . Después se dibuja una segunda recta con una inclinación del 5% respecto a la recta  $C$  inicial ( $C+5\%$ ). Si la carga máxima cae entre estas dos líneas, entonces se puede utilizar este valor para calcular  $K_Q$ . Si la línea  $C+5\%$  corta a la curva carga-desplazamiento se toma el valor  $P_{5\%}$  como el valor de carga a iniciación de grieta. En la Figura 4.7 se ilustran estas condiciones.

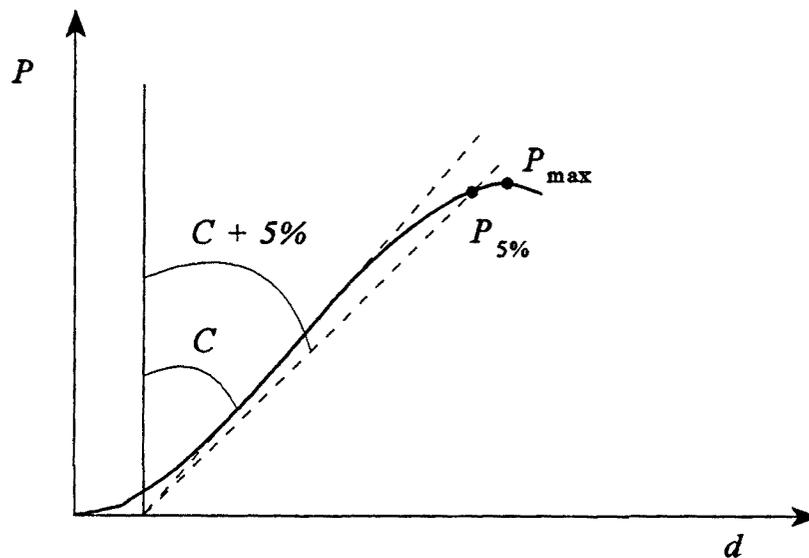


Figura 4.7.- Determinación de  $P_{5\%}$ .

Para estar dentro de las condiciones de la LEFM se establece un máximo de 10% de no linealidad, es decir, se debe satisfacer:

$$\frac{P_{\max}}{P_{5\%}} < 1.1 \quad (4.30)$$

El valor de  $K_Q$  se calcula a partir de la siguiente relación:

$$K_Q = f \frac{P_Q}{B W^{1/2}} \quad (4.31)$$

donde  $P_Q$  es  $P_{\max}$  o  $P_{5\%}$ ,  $B$  es el espesor de la probeta,  $W$  es la altura y  $f$  es el factor geométrico de calibración que depende del cociente entre la profundidad de la entalla y la altura de la probeta. La expresión (4.31) es equivalente a la (2.80), pues en nuestro caso  $S = 4W$ . Asimismo, se cumple que  $f$  es igual a  $6x^{1/2}Y(x)$ , siendo  $Y(x)$  el factor expresado en la ecuación (2.81).

Para nuestras probetas, cuando la profundidad de la entalla ( $a$ ) es 6.35 mm,  $x = a/W$  toma el valor de 0.5 y  $f$  es 10.65.

La validez del valor  $K_Q$  se comprueba con el criterio de tamaño, dado por la expresión (2.82), de forma que, si éste se satisface, tendremos  $K_Q = K_{IC}$  y por tanto:

$$K_{IC} = 10.65 \frac{P_Q}{B W^{1/2}} \quad (4.32)$$

A partir de los valores de  $K_{IC}$ , y mediante la aplicación de las relaciones que establece la LEFM, se puede llegar a estimar el tamaño de la zona plástica,  $r'_p$  y  $R$  de los modelos de Irwin y Dugdale respectivamente (ecuaciones 2.58 y 2.61), así como la apertura crítica (COD) del vértice de grieta (ecuación 2.62) para los compuestos PP-talco.

El valor de la energía de fractura,  $G_{IC}$ , se determinó como se indica en el protocolo de norma [EGF, 1990-a]. Por una parte, a partir de la expresión:

$$G_{IC} = \frac{U^*}{B W \phi} \quad (4.33)$$

donde  $U^*$  es la energía corregida para los efectos de indentación, y  $\phi$  (Apartado 2.2.1.5) es un factor de calibración de la energía que se encuentra tabulado, y que para nuestro caso ( $a/W = 0.5$ ) toma un valor de 0.246. La energía corregida es:

$$U^* = U_{SENB} - U_I \quad (4.34)$$

La energía correspondiente al ensayo de flexión ( $U_{SENB}$ ) se obtiene como el área bajo la curva carga-desplazamiento hasta  $P_Q$ , y la energía de indentación ( $U_I$ ) viene dada por el área bajo la curva carga-desplazamiento en el ensayo de indentación, hasta el mismo valor de  $P_Q$  que en el ensayo SENB. La geometría del ensayo de indentación se muestra en la Figura 4.8.

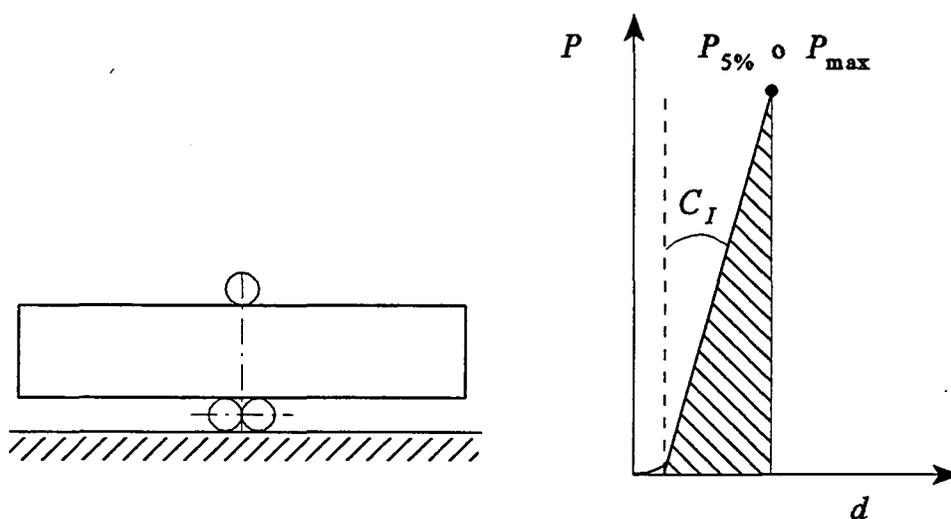


Figura 4.8.- Geometría y energía del ensayo de indentación.

Por otra parte, la energía de fractura,  $G_{IC}$ , también se puede obtener a partir de los valores experimentales de la tenacidad de fractura  $K_{IC}$  y del módulo de elasticidad,  $E$ , según la relación que establece la LEFM para deformación plana:

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (4.35)$$

donde  $\nu$  es el coeficiente de Poisson del material compuesto. El valor del módulo de elasticidad,  $E$ , se obtuvo mediante los ensayos de flexión descritos en el Apartado 4.5.3., es decir, empleando la misma geometría y velocidad que en el ensayo SENB.

#### 4.6.1.2.- DETERMINACIÓN DE $J_{IC}$ . APLICACIÓN DE LA EPFM.

El estudio elastoplástico de la fractura se ha basado en la aplicación del concepto de la integral  $J$  [Rice, 1968], descrita en el Apartado 2.2.2 de esta memoria.

El procedimiento experimental para determinar el valor crítico de la integral  $J$  ( $J_{IC}$ ) se basa en la construcción de la curva de resistencia al crecimiento de grieta del material (llamada curva- $R$  o curva  $J$ - $R$ ) y en la línea de enromamiento de la grieta (*crack-blunting line*) [Begley, 1972; Lands, 1972]. Este procedimiento fue inicialmente estandarizado por ASTM [ASTM, 1981, 1987-a, 1987-b y 1989] y ha sido ampliamente utilizado en el campo de los metales. Las distintas normas han ido incorporando ligeras modificaciones en cuanto al intervalo de validez de los puntos experimentales, la función de ajuste de dichos puntos, y la forma de extrapolar para el inicio de la propagación en la curva  $J$ - $R$ .

En el caso de polímeros tenaces, existe un reciente protocolo de ensayo [ESIS, 1991] para construir las curvas  $J$ - $R$  y determinar valores críticos de la integral  $J$ , basado en los trabajos sobre la fractura de este tipo de materiales [Chan, 1983; Williams, 1984; Hashemi, 1986 y 1991] y en anteriores protocolos del Grupo Europeo de Fractura [EGF, 1989, 1990-b y 1990-c]; y que incluye ciertas modificaciones respecto a las anteriores normas para metales.

Se ha empleado una de las dos técnicas que propone el ESIS [1991]; concretamente la de múltiples probetas, con la geometría SENB ya descrita anteriormente. La velocidad de desplazamiento de mordazas para estos ensayos, fue de  $1 \text{ mm/min}$ , tal como recomienda dicho protocolo.

Para construir la curva  $J$ - $R$  de cada material se parte de una serie de probetas idénticas, cada una de las cuales se carga hasta un diferente desplazamiento, y se mide la cantidad de propagación de grieta correspondiente a cada ensayo (Figura 4.9). La curva de resistencia se obtiene representando gráficamente  $J$  frente al incremento de la grieta ( $\Delta a$ ), ajustándose los puntos a una curva de tipo potencial:

$$J = B \Delta a^c \quad (4.36)$$

donde  $B$  y  $C$  son constantes.

Inicialmente se calculan los valores de la resistencia sin considerar el crecimiento de grieta ( $J_0$ ) mediante la expresión:

$$J_0 = \frac{\eta U}{B(W-a_0)} \quad (4.37)$$

donde  $\eta$  es un valor constante igual a 2 para la geometría SENB;  $B$ ,  $W$  y  $a_0$  son las dimensiones iniciales de la probeta, y  $U$  corresponde al área bajo la curva carga-desplazamiento para cada ensayo (Figura 4.9). Esta energía comprende la contribución elástica y la contribución plástica.

En la ecuación (4.37) no se contempla la extensión de la grieta durante el ensayo. Los errores debidos a propagaciones pequeñas son despreciables; sin embargo toman importancia cuando la propagación aumenta. Por este motivo, los valores de la resistencia se ajustaron para la propagación de grieta, según la ecuación:

$$J = J_0 \left[ 1 - \frac{(0.75 \eta - 1) \Delta a}{(W - a_0)} \right] \quad (4.38)$$

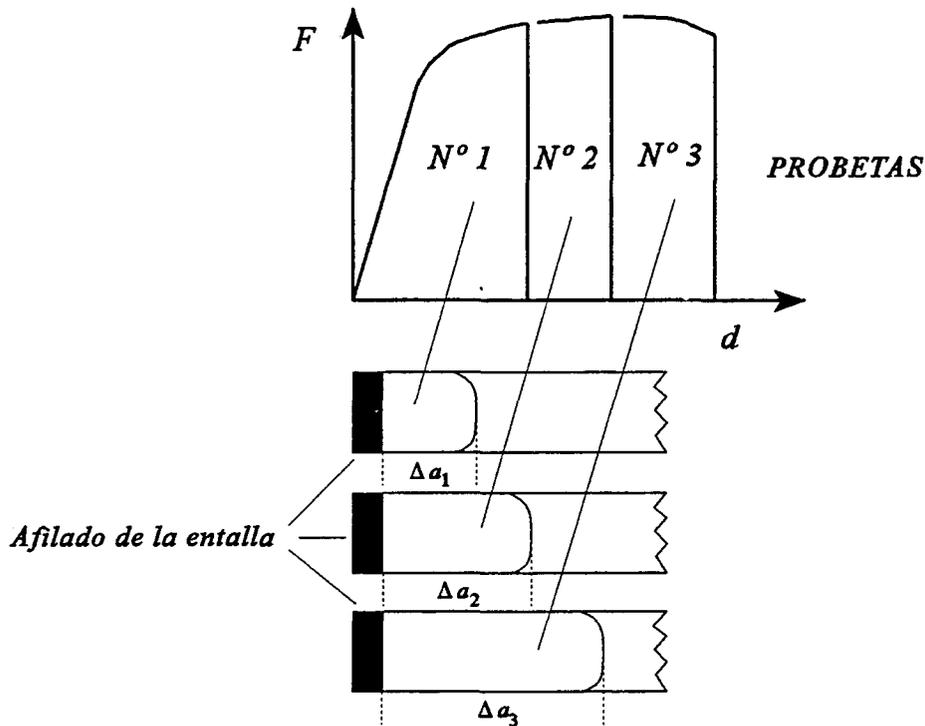
En esta técnica de múltiples probetas  $\Delta a$  es la diferencia entre la longitud de la grieta final y la longitud de la grieta inicial,  $a_0$  (entalla y afilado) medida sobre la superficie de fractura de cada probeta (Figura 4.9).

Para poder medir la propagación de la grieta ( $\Delta a$ ), se colocó, antes de cada ensayo, una gota de tinta china en la punta de la entalla [MasPOCH, 1992; Díaz, 1995], que por capilaridad penetra en el material a medida que se propaga la grieta, revelando el frente de avance y con él la extensión de la propagación. Una vez terminado el ensayo se deja secar la tinta y se separan las dos mitades de la probeta mediante una fractura frágil, por impacto. El valor de  $\Delta a$  se midió con un proyector de perfiles (NIKON 6C), equipado con un banco micrográfico.

Si bien el protocolo del ESIS [1991] recomienda la medición de  $\Delta a$  sobre la superficie de fractura, este método ha sido cuestionado [Narisawa, 1989]. Por ello, también se ha utilizado, en algún caso, otra metodología para medir  $\Delta a$  [Narisawa, 1989; Díaz 1995]. Consistió en hacer varios cortes sobre el espesor de la probeta, perpendiculares al frente de avance de la grieta, con una cortadora de precisión (ISOMET). Utilizando

un microscopio óptico de reflexión (*CARTON*) pudimos medir la extensión de la grieta.

En la Figura 4.9 se ilustra la determinación experimental de los puntos  $J-\Delta a$  para la construcción de la curva  $J-R$ .



**Figura 4.9.-** Determinación experimental de los puntos  $J-\Delta a$  para la construcción de la curva  $J-R$ .

Puesto que crecimientos de grieta muy pequeños son difíciles de medir y pueden conducir a error, ESIS recomienda trazar una línea de exclusión paralela al eje  $J$ , a  $0.05 \text{ mm}$ , de tal forma que sólo los puntos de  $\Delta a > 0.05 \text{ mm}$  pueden emplearse para el ajuste potencial. Asimismo se introduce un límite superior para  $\Delta a$ , por encima del cual no se puede garantizar un crecimiento de grieta controlado por  $J$ . En el campo de los plásticos se ha adoptado, por compromiso, un 10% de la longitud inicial de ligamento; por lo que para nuestra geometría  $\Delta a_{\max}$  toma el valor de  $0.635 \text{ mm}$ :

$$\Delta a_{\max} = 0.1 (W - a_0) \quad (4.39)$$

Por lo tanto, sobre el gráfico de puntos se dibuja también esta segunda línea de exclusión (Figura 4.10). Los datos obtenidos deben estar espaciados según se indica en la Figura 4.10. Se requiere un mínimo de tres puntos en la primera región, dos puntos en la segunda y un punto en cada una de las dos últimas regiones.

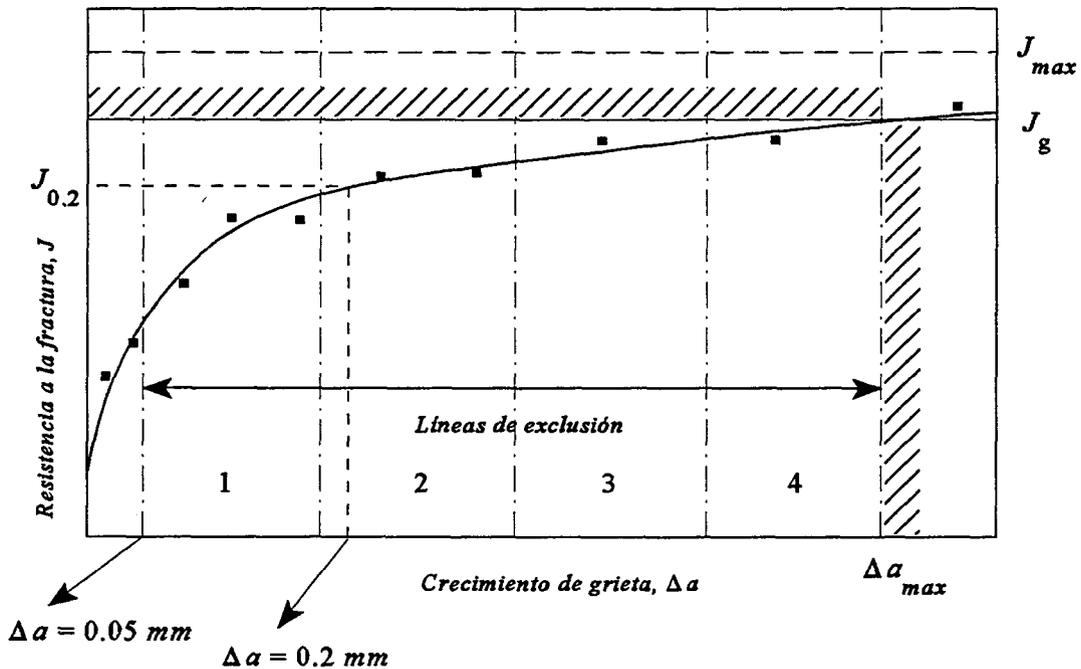


Figura 4.10.- Requerimientos de espaciado de puntos, límites de validez para crecimiento de grieta controlado por  $J$ , y determinación de  $J_{0.2}$ .

Una vez establecidos los límites de  $\Delta a$  se dibuja la curva potencial de ajuste (ecuación 4.36) de los puntos que caen entre dichos límites. La intersección de la curva con el límite  $\Delta a_{max}$ , o en su defecto con el límite  $J_{max}$ , nos proporciona un valor provisional ( $J_g$ ) de la resistencia a la fractura en el límite superior del crecimiento de grieta controlado por  $J$ . El límite  $J_{max}$  viene definido como:

$$J_{max} = \frac{(W - a_0) \sigma_y}{25} \quad (4.40)$$

Este protocolo para materiales plásticos contempla  $J_{0.2}$  como parámetro de la fractura. Se trata de un valor de la integral  $J$  a  $0.2 \text{ mm}$  de crecimiento total de grieta, y en realidad no es un parámetro característico, sino una estimación de  $J$  cerca del punto de iniciación de la fractura, que incluye el enrromamiento de la punta de la grieta. Simplemente se obtiene como la intersección de la curva  $J$ - $R$  con la abscisa  $\Delta a = 0.2$ .

De todos modos, también se ha determinado el valor de tenacidad a fractura,  $J_{IC}$ . Este se obtuvo como la intersección de la curva  $J$ - $R$  con la línea de enrromamiento (*blunting line*) tal como se muestra en la Figura 4.11, y que viene dada por:

$$J_b = 2 \sigma_y \Delta a \quad (4.41)$$

siendo  $\sigma_y$  la tensión de cedencia uniaxial del material, obtenida a igual velocidad de deformación que el ensayo SENB.

Finalmente se comprueban los requerimientos de tamaño de las probetas [Hashemi, 1986] como criterio de validez para  $J_{0.2}$  y  $J_{IC}$  (ecuación 2.95).

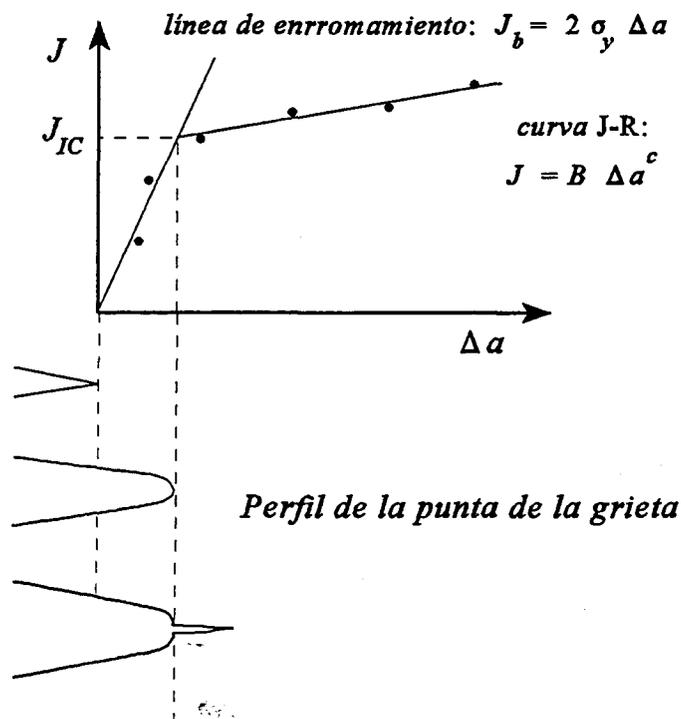


Figura 4.11.- Determinación de  $J_{IC}$  y perfil de la punta de la grieta.

El empleo de la línea de enrromamiento para la determinación del valor crítico de  $J$ , en polímeros modificados para impacto, ha sido cuestionado por Narisawa y Takemori [Narisawa, 1989]. Se ha aplicado una nueva metodología [Martínez, 1994-a; Díaz, 1995], basada en estas ideas, para determinar el valor crítico de  $J$  en alguno de los compuestos PP-talco, y poder así comparar los resultados obtenidos con ambos métodos.

El método consiste en crear un gráfico doble, en el cual, el eje X es el desplazamiento ( $d$ ), el eje  $Y_1$  es el valor de la carga para cada desplazamiento ( $P$ ) y en el eje  $Y_2$  se representa el incremento de la grieta ( $\Delta a$ ) medido sobre cortes transversales de cada probeta ensayada.

En el punto en el que la línea de incremento de grieta se separa del eje X, se traza una perpendicular a este eje, y el punto de intersección de la recta perpendicular con la curva de  $P-d$  nos da la carga de inicio de propagación de la grieta. A partir de este valor se puede obtener el valor de  $J_{IC}$ .

#### **4.6.2.- ENSAYOS A ALTA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN. IMPACTO.**

La naturaleza viscoelástica de los plásticos provoca que su comportamiento de deformación y fractura sea dependiente de la velocidad de deformación impuesta [Kinloch, 1983]. Los ensayos a alta velocidad, mediante aplicación de las técnicas de impacto [Martínez, 1988], son sumamente relevantes de cara a caracterizar la fractura de este tipo de materiales tenaces, pues las condiciones de la fractura se pueden asemejar a las del fallo catastrófico de una pieza en uso.

La resistencia al impacto se evalúa en términos de energía por unidad de superficie, y la energía que mejor define la resistencia al impacto es la absorbida por la probeta durante su deformación y rotura. La energía total registrada ( $E$ ) en un ensayo convencional de impacto es la suma de varias contribuciones: la energía elástica almacenada por el aparato ( $E_{ME}$ ), la energía absorbida por la máquina debida a vibraciones después del contacto inicial del impactor con la probeta ( $E_{MV}$ ), la energía consumida por la deformación tipo Brinell en los puntos de carga de la probeta ( $E_B$ ), la energía consumida por la probeta durante su deformación y fractura (flexión, iniciación y propagación de la grieta) ( $E_{DR}$ ), y la energía consumida en acelerar las porciones de la probeta una vez fracturada ( $E_C$ ).

Los ensayos de impacto tradicionales, realizados generalmente mediante equipos analógicos, no proporcionan como resultado una constante o invariante del material; el valor obtenido en el ensayo corresponde a la energía absorbida por el equipo, durante el proceso de rotura, bajo un único conjunto de valores de las variables que influyen en el comportamiento (dimensiones de la probeta, velocidad, temperatura, entalla, etc). La disparidad en los valores de estas variables causa gran complejidad en la comparación y correlación de los resultados obtenidos desde distintos ensayos, aunque sean del mismo tipo.

Parte de los inconvenientes anteriores se han podido solventar mediante la utilización de un equipo de impacto instrumentado (Figura 4.12), que nos ha permitido la separación de las distintas contribuciones de la energía, al poder registrar selectivamente la fuerza soportada por el impactor durante el tiempo que dura el impacto, pudiendo calcular exclusivamente la energía consumida por la probeta en su deformación y fractura. Asimismo, y a partir de estos valores de fuerza y energía en el instante de la fractura, se ha podido aplicar la *LEFM* para la determinación de los parámetros de la fractura,  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ , que como ya se ha indicado son independientes de la geometría de la probeta y del tipo de ensayo.

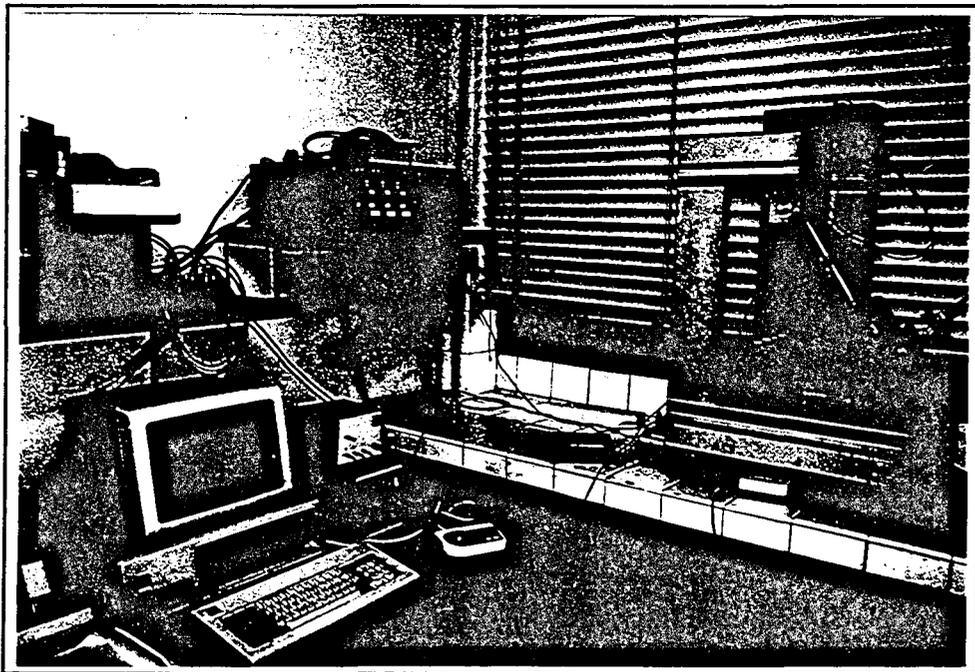


Figura 4.12.- Equipo pendular de impacto (Charpy) instrumentado.

Mediante la instalación de captadores de fuerza en la cabeza del impactor, y el almacenamiento en un ordenador de las señales del captador en función del tiempo, es posible el registro de las curvas  $F-t$  generadas durante el impacto. Mediante un *software* apropiado pueden tratarse estos datos para, en su caso, calcular los gráficos de la energía, velocidad y desplazamiento en función del tiempo, y cruzarse estos resultados.

Se ha utilizado un equipo pendular *Charpy* (*CEAST*) al que se le incorporaron captadores de fuerza en la cabeza del impactor y en los soportes de apoyo. La introducción de las señales eléctricas generadas en los captadores se realiza mediante un convertidor analógico/digital; además la señal debe ser previamente amplificada. El tiempo medio de duración de un ensayo de impacto puede estimarse en un milisegundo; por lo tanto, para obtener 1000 valores para el trazado de las curvas es necesario un convertidor A/D con una frecuencia de muestreo de 1 MHz (tiempo de conversión = 1  $\mu$ s), que condiciona que los captadores y el amplificador puedan trabajar a dicha frecuencia. En la Figura 4.13 puede verse un diagrama de bloques de la instrumentación.

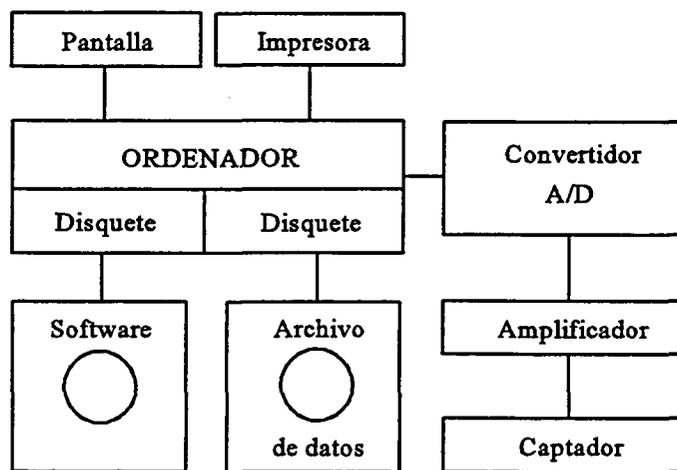
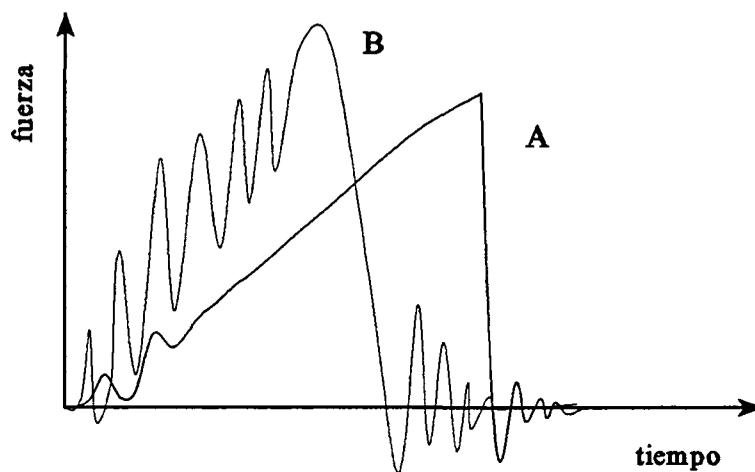


Figura 4.13.- Esquema de la instrumentación del equipo de impacto.

Los ensayos de impacto tienen una naturaleza dinámica [Kalthoff, 1987; Martínez, 1993], lo que provoca que la probeta vibre, pudiendo separarse ésta de los apoyos y del impactor, durante algún instante del proceso de fractura. El resultado es una curva oscilante de la fuerza en función del tiempo, que puede pasar, incluso, varias veces por el cero. Las variables clave que rigen la dinámica del sistema son la velocidad del impacto y la rigidez del contacto [Kalthoff, 1987; Williams, 1987-a, 1987-b].

Cuando la magnitud de los efectos dinámicos asociados al ensayo de impacto es pequeña, nos encontramos en un caso cuasiestático, pudiendo aplicarse al sistema un análisis estático [Martínez, 1994-b]. A medida que aumenta la magnitud de los efectos dinámicos (Figura 4.14), la fuerza y energía que soporta la probeta difiere de las registradas por la cabeza del impactor, debiéndose realizar un análisis dinámico [Martínez, 1994-d].



**Figura 4.14.- Registros de impacto. A) Efectos dinámicos despreciables; B) Efectos dinámicos considerables.**

Los ensayos de impacto sobre los compuestos PP-talco se llevaron a cabo en condiciones de impacto moderadas (velocidad,  $V_0 = 0.57 \text{ m/s}$  y masa efectiva del martillo,  $m = 2.508 \text{ Kg}$ ), con tal de minimizar los efectos dinámicos y poder aplicar el análisis estático, que se muestra en la Figura 4.15. La velocidad del martillo en el instante inicial del impacto se determina midiendo el tiempo de paso, a través de una célula, de una bandera de longitud conocida fijada al martillo. Para que los resultados sean válidos, no debe ser importante la pérdida de velocidad del martillo, y por lo tanto de energía, durante el transcurso de la fractura.

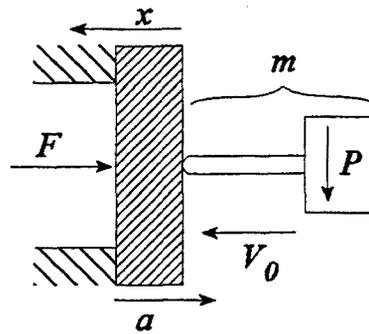
A partir de aquí, los ensayos de impacto instrumentado nos permiten aplicar la Mecánica de la Fractura [Martínez, 1994-e]. Bajo las condiciones de velocidad impuestas, los compuestos de polipropileno muestran un sustancial descenso de la

plasticidad durante su fractura, lo que permite su estudio mediante la LEFM.

$$a = \frac{F}{m}$$

$$a(t) = \frac{F(t)}{m}$$

$$V(t) = V_0 - \int_0^t \frac{F(t)}{m} dt$$



$$X(t) = \int_0^t [V_0 - \int_0^t \frac{F(t)}{m} dt] dt$$

$$E(t) = \int_0^t F(t) [V_0 - \int_0^t \frac{F(t)}{m} dt] dt$$

Figura 4.15.- Análisis estático aplicado a un equipo pendular de impacto.

#### 4.6.2.1.- APLICACIÓN DE LA LEFM.

Puesto que la geometría de sollicitación del ensayo pendular *Charpy* es idéntica a la del ensayo TPB a baja velocidad, las relaciones a aplicar en caso de comportamiento elástico-lineal son las mismas que se describieron en el Apartado 4.6.1.1. El procedimiento operativo ha sido el que recomienda el EGF [1990-a] para los ensayos a alta velocidad de deformación. Sin embargo, este tipo de ensayo se llevó a cabo sobre probetas con entallas mecanizadas a diferentes profundidades, por lo que se han comprobado también las relaciones teóricas de independencia de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  con el tamaño de la entalla, para cada material.

Se realiza el ensayo de impacto, identificando el instante de la fractura. Se calculan las diferentes curvas, aplicando el análisis estático. Así, se dispone del valor de la fuerza en el instante de la fractura ( $P$ ) y de la energía gastada por el péndulo hasta ese instante ( $U$ ).

A continuación se aplican las relaciones establecidas por la LEFM para la determinación de los parámetros de la fractura:

**Tensión de fractura:**

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \frac{PS}{BW^2} \quad (4.42)$$

**Tenacidad de fractura:**

$$K_{IC} = \sigma_f Y\left(\frac{a}{W}\right) a^{\frac{1}{2}} = \frac{PS}{BW^{3/2}} \frac{3}{2} \left(\frac{a}{W}\right)^{\frac{1}{2}} Y\left(\frac{a}{W}\right) \quad (4.43)$$

$Y(a/W)$  es el factor geométrico adimensional dado por la ecuación (2.81). Para una mayor simplificación se hace:

$$f = \frac{3}{2} \left(\frac{a}{W}\right)^{\frac{1}{2}} Y\left(\frac{a}{W}\right) \quad (4.44)$$

con lo que tenemos: 
$$K_{IC} = f \frac{PS}{BW^{3/2}} \quad (4.45)$$

**Energía de fractura:**

$$G_{IC} = \frac{U}{BW\phi} \quad (4.46)$$

De esta forma, las respectivas pendientes de las representaciones de  $PS/BW^{3/2}$  en función de  $1/f$ , y de  $U$  en función de  $BW\phi$ , nos proporcionan unos valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ , que teóricamente son independientes de la longitud de la entalla.

**Módulo elástico:**

$$E = \frac{K_{IC}^2 (1 - \nu^2)}{G_{IC}} \quad (4.47)$$

Sustituyendo las expresiones correspondientes de  $K_{IC}$  (ecuación 4.43) y  $G_{IC}$  (ecuación 4.46) en la ecuación (4.47), se obtiene una relación global de linealidad, entre la carga, la energía y la profundidad de la entalla:

$$E = \frac{\phi Y^2 a P^2}{U} \frac{3^2}{2^2} (1 - \nu^2) \frac{S^2}{B W^3} \quad (4.48)$$

Una representación de  $U$  frente a  $\phi Y^2 a P^2$  debe dar una línea recta. De esta forma es posible evaluar la bondad del comportamiento elástico-lineal para cada compuesto PP-talco, y su independencia con la profundidad de la entalla; es decir, se analiza la aplicabilidad de la LEFM.

Asimismo, para verificar la bondad de los módulos elásticos calculados a partir de la LEFM, éstos se han determinado también experimentalmente, mediante ensayos de rebote (impacto de baja energía) sobre las probetas sin entallar [Martínez, 1994-c]. Se aplicó la relación de flexibilidad de una probeta prismática [Dutton, 1991]:

$$E = \frac{S^3}{4 B W^3} \left[ \frac{P}{d} \right] \left[ 1 + 2.85 \left( \frac{W}{S} \right)^2 - 0.84 \left( \frac{W}{S} \right)^3 \right] \quad (4.49)$$

En esta expresión,  $[P/d]$  corresponde a la pendiente inicial del registro carga-desplazamiento, obtenido tras los ensayos de rebote a la velocidad de 0.57 m/s.

## 4.7.- FRACTOGRAFÍA

Las superficies de fractura generadas tras los ensayos se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), en sendos equipos *JEOL* de similares características.

Se examinaron las superficies de fractura de las probetas SENB fracturadas a baja y alta velocidad (impacto), así como las probetas halterio rotas en los ensayos de tracción.

Para obtener una óptima conductividad, se depositó una fina capa de oro sobre las superficies de fractura.

Se han identificado los micromecanismos responsables de la deformación, fractura y refuerzo de la matriz en los compuestos PP-talco, y se han correlacionado con los parámetros de fractura determinados para cada caso.



Fractura de Compuestos Polipropileno-Talco  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN** **5**



## CAPÍTULO 5

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten todos los resultados obtenidos en la presente tesis. El capítulo se ha estructurado en apartados equivalentes a los del Capítulo 4 (Métodos Experimentales), y comienza con los resultados de la caracterización inicial, para seguir con la morfológica y la térmica, antes de pasar al bloque de resultados mecánicos y de fractura, cuya interpretación y discusión se apoya en aquellos en gran medida.

### 5.1.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN INICIAL

A continuación se presentan y discuten los resultados de los ensayos que nos han servido como caracterización inicial de los compuestos PP-talco. Estos resultados tienen una particular importancia puesto que proporcionan un conocimiento básico inicial de los materiales objeto de estudio.

Esta caracterización ha consistido en la determinación experimental de la composición de las mezclas, tanto en peso como en volumen, así como de su densidad; en la caracterización espectroscópica (FT-IR) de las partículas de talco empleadas como carga en las dos series de compuestos PP-talco, para analizar los posibles efectos derivados de su tratamiento superficial con los agentes de acoplamiento de tipo silano; y por último, en la realización de los ensayos térmicos más usuales en la práctica industrial (MFI, VICAT y HDT).

### 5.1.1.- COMPOSICIÓN EN PESO DE TALCO

Mediante el ensayo de determinación de cenizas descrito en el apartado 4.2.1. se obtuvo la fracción ponderal de mineral presente en cada compuesto PP-talco preparado. En la Tabla 5.1. se presentan los resultados.

Asimismo, se determinó el contenido de negro de humo en el compuesto PP40-N (ISPLEN PM-347) el cual, como se ha explicado, sirvió de compuesto base para la preparación del resto de compuestos de la serie "N". El negro de humo se incorpora al PP en pequeñas cantidades, como colorante y filtro ultravioleta, no habiéndose encontrado en la literatura ninguna referencia que describa efectos reforzantes ni nucleantes sobre el polipropileno. El porcentaje de negro de humo encontrado experimentalmente en el compuesto PP40-N, según el ensayo descrito en el apartado 4.2.1, resultó ser del 1.2 %, el cual puede despreciarse frente al contenido de talco.

**Tabla 5.1.- Composición ponderal de los compuestos PP-talco.**

MATERIAL	DENOMINACIÓN	Composición en peso, $W_p$ (% de talco)
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-N"	PP2-N	1.70
	PP5-N	4.15
	PP10-N	10.40
	PP20-N	20.40
	PP40-N	40.44
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-S"	PP2-S	1.47
	PP5-S	3.58
	PP10-S	8.44
	PP20-S	17.35
	PP40-S	35.05

Si bien las concentraciones nominales de ambas series de compuestos son idénticas, los resultados indican que los compuestos de la Serie-S incorporan menor contenido de mineral en el polipropileno que los compuestos de la Serie-N.

### 5.1.2.- DENSIDAD DE LOS COMPUESTOS

Para determinar la composición volumétrica de la fase mineral, previamente se requiere el conocimiento de la densidad de cada compuesto ( $\rho_c$ ).

Según lo indicado en el apartado 4.2.2 (ecuación 4.3) la densidad de los compuestos PP-talco puede estimarse ( $\rho_c^*$ ), en un principio, si se conoce la composición en peso del compuesto ( $W_p$ ) y con las densidades respectivas del polipropileno y del talco encontradas en la literatura. Sin embargo, para disponer de resultados más fiables, se determinó experimentalmente la densidad de cada muestra ( $\rho_c$ ), mediante el método de diferencia de pesado en un fluido, tal como se ha descrito en el apartado 4.2.2 (ecuación 4.4). Los resultados se recogen en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2.-** Valores de la densidad de los compuestos PP-talco.

MATERIAL	DENOMINACIÓN	Densidad estimada, $\rho_c^*$ ( $gcm^{-3}$ )	Densidad medida, $\rho_c$ ( $gcm^{-3}$ )
POLIPROPILENO	PP	0.9000	0.9149
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-N"	PP2-N	0.9103	0.9278
	PP5-N	0.9256	0.9500
	PP10-N	0.9671	0.9899
	PP20-N	1.0417	1.0660
	PP40-N	1.2322	1.2636
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-S"	PP2-S	0.9089	0.9240
	PP5-S	0.9220	0.9453
	PP10-S	0.9537	0.9789
	PP20-S	1.0177	1.0497
	PP40-S	1.1744	1.1917

(\*) Densidad estimada con la ecuación (4.3).  $\rho_{pp} = 0.9 gcm^{-3}$ ,  $\rho_{talco} = 2.7 gcm^{-3}$ .

A la vista de los resultados, no se observan diferencias superiores a un 2.5% entre los valores estimados de la densidad y los medidos experimentalmente.

### 5.1.3.- COMPOSICIÓN EN VOLUMEN DE TALCO

De acuerdo con los modelos de comportamiento mecánico expuestos en el Capítulo 2 de esta tesis, las propiedades mecánicas de los materiales compuestos varían con la composición volumétrica de la segunda fase. Por esta razón, para llevar a cabo un análisis correcto de estas características sobre los compuestos PP-talco, se requiere el conocimiento de la fracción en volumen de partículas de talco en cada compuesto.

Como se ha expuesto en el apartado 4.2.3, se ha determinado la composición volumétrica de talco de dos formas. Por una parte (ecuación 4.5), a partir de los valores experimentales de la composición en peso ( $W_p$ ) y la densidad del compuesto ( $\rho_c$ ), y con el valor de la densidad del talco encontrado en la literatura ( $\rho_{talco} = 2.7 \text{ gcm}^{-3}$ ). Por otra parte (ecuación 4.6), a partir de las medidas experimentales de la densidad del PP y del compuesto, y también con la densidad del talco. Los resultados se indican en la Tabla 5.3.

**Tabla 5.3.-** Composición volumétrica de los compuestos PP-talco.

MATERIAL	DENOMINACIÓN	Composición en volumen, $V_p$ , ecuación (4.5) (% de talco)	Composición en volumen, $V_p$ , ecuación (4.6) (% de talco)
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-N"	PP2-N	0.58	0.72
	PP5-N	1.46	1.97
	PP10-N	3.81	4.20
	PP20-N	8.05	8.46
	PP40-N	18.93	19.53
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-S"	PP2-S	0.50	0.51
	PP5-S	1.25	1.70
	PP10-S	3.06	3.58
	PP20-S	6.74	7.55
	PP40-S	15.47	15.51

Se aprecian diferencias importantes entre el valor  $V_p$  obtenido con la ecuación (4.5)

y el obtenido a partir de la ecuación (4.6), principalmente en las muestras con bajos contenidos de talco. La explicación puede fundamentarse en que el cálculo de  $V_p$  con la ecuación (4.5) incluye los errores experimentales asociados, tanto a la obtención de la densidad del compuesto, como a la determinación de  $W_p$ , mientras que el valor obtenido con la ecuación (4.6) sólo incluye los errores inherentes a la determinación de la densidad (que como se ha visto en el apartado 5.1.2 no parecen relevantes), y está libre del error experimental que acompaña a la obtención de  $W_p$ .

En lo sucesivo, y a los efectos de correlacionar las propiedades de los compuestos con su composición volumétrica, se utilizarán los valores  $V_p$  obtenidos exclusivamente por medidas de densidad (ecuación 4.6).

Por otra parte, para asegurar que las composiciones obtenidas son correctas y no existe una contribución importante de vacíos dentro de las probetas moldeadas, se calculó, mediante la expresión (4.7), la fracción en volumen de huecos en los compuestos, resultando cantidades totalmente despreciables.

#### 5.1.4.- EVIDENCIA FT-IR DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL TALCO

Según el procedimiento descrito en el apartado 4.2.7 de esta tesis, las muestras de talco se observaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) a fin de comprobar qué efectos relevantes ocasiona, a nivel de su naturaleza superficial, el tratamiento de las partículas de talco realizado con los silanos.

En la Tabla 5.4 se presentan las frecuencias e intensidades FT-IR, así como la asignación de modos fundamentales para este mineral [Acosta, 1990] en el intervalo de frecuencias estudiado ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ). Por su parte, los espectros registrados sobre las dos muestras de talco se presentan, de una forma comparativa, en la Figura 5.1. Asimismo, en la Figura 5.2, se muestra una ampliación de la región  $400-1100\text{ cm}^{-1}$ .

Las vibraciones de tensión de los OH se localizan en la región  $3400-3700\text{ cm}^{-1}$ . Se asigna la banda de  $3678\text{ cm}^{-1}$  a los acoplamientos vibracionales de tensión simétrica y antisimétrica de los osciladores (OH) en la capa octaédrica del talco. Como puede observarse en la Figura 5.1, esta banda disminuye su intensidad en el caso del talco tratado con los silanos.

De las vibraciones de la capa silicatada del talco, merece especial atención la que se

Tabla 5.4.- Asignación de modos fundamentales FT-IR del talco.

FRECUENCIA, $cm^{-1}$	INTENSIDAD	ASIGNACIÓN
424	M	$\nu_2$ ( $Si_2O_5$ )
440	M	OH- Traslación
450	S	
465	S	$\perp$ brucita
530	M	
673	S	OH- libración
686	M	$\delta$ Si-O-Si
1018	VS	$\nu_1$ ( $Si_2O_5$ )
3678	M	$\nu$ (OH)

M: Media; S: Intensa; VS: Muy Intensa.

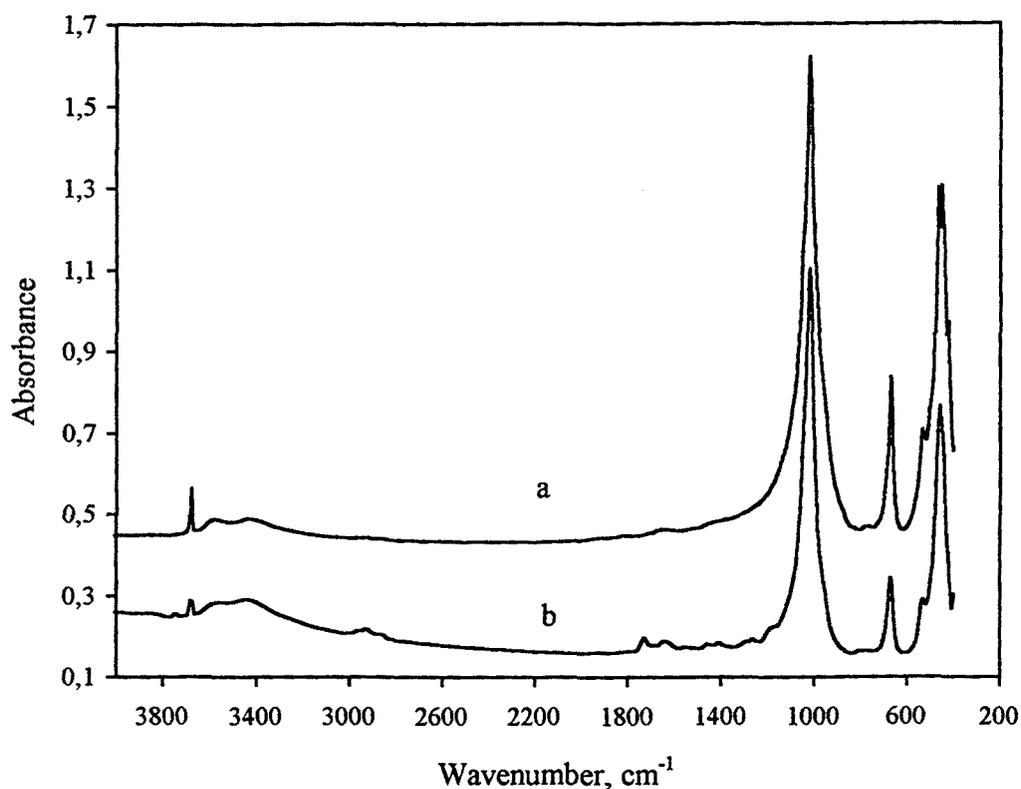
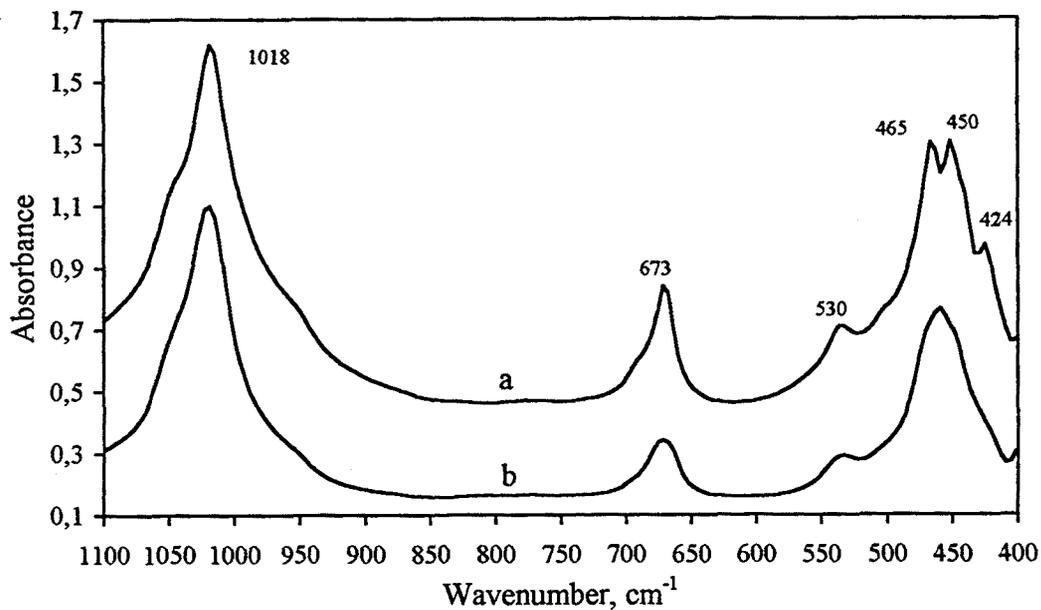


Figura 5.1.- Espectros FT-IR del talco LU-1445. a) no tratado; b) tratado con silanos.

sitúa en torno a  $673\text{ cm}^{-1}$ . Este pico se atribuye generalmente a vibraciones simétricas de la lámina  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ , aunque Acosta y colaboradores [1990] lo atribuyen a movimientos vibracionales (OH) que serán perturbados por la presencia de sustituyentes en la capa octaédrica. Como se observa en la Figura 5.2, esta banda también experimenta una disminución de intensidad en la muestra de talco funcionalizado con los silanos.



**Figura 5.2.-** Espectros FT-IR comparativos en la región de frecuencias  $400\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ .  
a) talco no funcionalizado, b) talco funcionalizado con los silanos.

En el espectro del talco funcionalizado también se pueden apreciar bandas muy débiles, en las regiones  $1250\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyen a las diversas vibraciones de los grupos orgánicos de las moléculas del agente de acoplamiento.

En vista de tales observaciones podemos suponer que el compuesto organosilano empleado para el tratamiento superficial del talco se ha unido, por su parte polar, a través de fuerzas intermoleculares, a grupos OH de las capas octaédricas de la superficie del mineral; lo cual es coherente con los ligeros cambios observados en las bandas de tensión y libración de los OH, además de con las vibraciones fundamentales del silano, en las regiones  $1250\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.1.5.- ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

Para disponer de información comparativa sobre la fluidez del PP y de sus diferentes compuestos cargados con talco, se determinó el índice de fluidez (MFI) según el ensayo normalizado descrito en el apartado 4.2.4.

Aunque los resultados obtenidos a partir de este ensayo no permiten una conversión a valores fiables de viscosidad, resultan muy útiles, pues nos proporcionan un valor comparativo de la fluidez de cada compuesto, bajo unas mismas condiciones normalizadas.

Los resultados numéricos se presentan en la Tabla 5.5, y las tendencias encontradas para las dos series de compuestos se ilustran en la Figura 5.3.

**Tabla 5.5.- Resultados del índice de fluidez.**

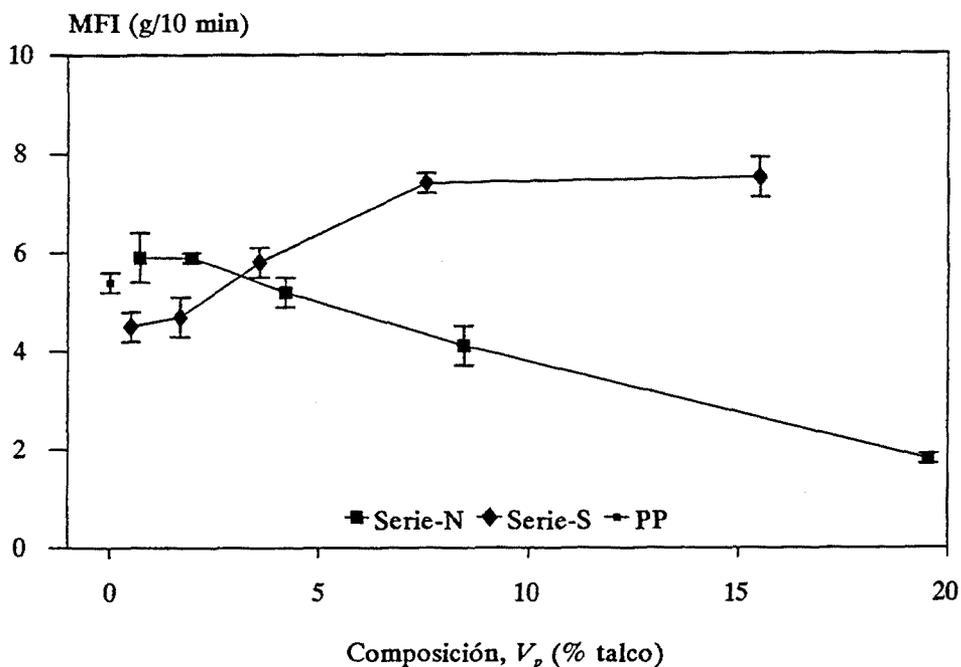
MATERIAL	DENOMINACIÓN	índice de fluidez, MFI* (g/10 min)
POLIPROPILENO	PP	5.4 (0.2)
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-N"	PP2-N	5.9 (0.5)
	PP5-N	5.9 (0.1)
	PP10-N	5.2 (0.3)
	PP20-N	4.1 (0.4)
	PP40-N	1.8 (0.1)
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-S"	PP2-S	4.5 (0.3)
	PP5-S	4.7 (0.4)
	PP10-S	5.8 (0.3)
	PP20-S	7.4 (0.2)
	PP40-S	7.5 (0.4)

\* Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

En general, la incorporación de cargas minerales al polipropileno ocasiona un incremento de su viscosidad, debido a la fricción interna que generan las partículas

de carga en el seno del fundido, durante el flujo. Este efecto se pudo observar en los trabajos previos de caracterización reológica que realizamos [Dobrevá, 1994] en colaboración con el *Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid*; en los cuales se analizó el comportamiento de flujo de mezclas de polipropileno y talco (sin tratamiento superficial alguno), mediante reometría de par de torsión, en términos de la ecuación potencial de Waele-Ostwald modificada. En estos trabajos se puso de manifiesto que al aumentar la concentración de talco se incrementaba la viscosidad aparente del fundido, a la vez que disminuía el *índice de flujo* (exponente  $n$  de la ecuación potencial) implicando una mayor pseudoplasticidad, derivada de los impedimentos en la reorganización de las cadenas macromoleculares y del descenso de su movilidad por las partículas de talco. De igual forma se explican los valores crecientes de la *energía de activación*, que se obtuvieron al aplicar un modelo de comportamiento de tipo Arrhenius frente a la temperatura.

Como se observa en la Figura 5.3, el índice de fluidez (MFI) de los compuestos de la Serie-N siguió una tendencia claramente decreciente con el aumento del porcentaje de carga, lo que indica un aumento de la viscosidad del fundido, y concuerda con lo señalado anteriormente.



**Figura 5.3.-** El índice de fluidez frente a la composición de los compuestos PP-talco.

Por el contrario, es opuesta la tendencia que se observa en los compuestos que incorporan el talco funcionalizado con los silanos. En estos compuestos el MFI no disminuye, sino que incluso muestra una tendencia creciente con el contenido de talco. Este resultado no debe interpretarse como consecuencia de una degradación del polímero durante su transformación pues, como se verá más adelante, los compuestos de la Serie-S presentan globalmente mejores propiedades que los de la Serie-N.

El aumento del índice de fluidez en los compuestos de la Serie-S se puede justificar por la presencia de los silanos en la formulación, si se atiende a lo reportado por diversos autores [Han, 1978 y 1981; Jha, 1986], quienes observan una menor viscosidad en los polímeros cargados con partículas tratadas con silanos que en los no tratados. En este sentido, el silano actúa como un lubricante interno para el PP en estado fundido. Plueddemann [1982] indica que el tratamiento superficial con silanos puede mejorar la dispersión de las partículas en la matriz, al excluir el agua adsorbida de la superficie del mineral, reduciendo su nivel de agregación; asimismo puede incrementar la humectabilidad de las partículas por parte del PP, al reducir su polaridad.

#### **5.1.6.- TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO VICAT**

En la Tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos, los cuales se han representado en la Figura 5.4 en función de la composición volumétrica de los compuestos.

De forma general, los materiales termoplásticos se reblandecen frente a un aumento de la temperatura, fruto de su propia naturaleza.

También de un modo general, la presencia de partículas rígidas hace disminuir la deformabilidad de la matriz, pues restringe su deformación. No obstante, se debe observar que las condiciones bajo las cuales se determinó la  $T^a$  de reblandecimiento Vicat son bastante severas, pues debe alcanzarse un reblandecimiento brusco, y condujeron a valores de  $T^a$  que se encuentran dentro del intervalo de fusión típico para el PP, como se comprueba tras las experiencias realizadas por DSC (Apartado 5.3.1; Figura 5.21). Por ello, y debido al carácter semicristalino del PP, los factores relacionados con fenómenos de reordenamiento y/o fusión parcial de fases cristalinas poco robustas, deben condicionar el valor de la  $T^a$  Vicat de estos compuestos de PP, y en mayor medida que el efecto directo de restricción de la deformación causado por las partículas de talco.

Tabla 5.6.- Resultados del ensayo VICAT.

MATERIAL	DENOMINACIÓN	T <sup>a</sup> de reblandecimiento, VICAT*, (°C)
POLIPROPILENO	PP	152.3 (0.6)
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-N"	PP2-N	155.0 (1.0)
	PP5-N	156.0 (0.0)
	PP10-N	156.7 (0.8)
	PP20-N	156.0 (0.0)
	PP40-N	156.0 (0.0)
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-S"	PP2-S	156.2 (0.6)
	PP5-S	156.5 (0.5)
	PP10-S	157.0 (0.0)
	PP20-S	157.8 (0.3)
	PP40-S	160.0 (0.0)

\* Valor medio y desviación estándar (entre paréntesis) de tres determinaciones.

Al representar los resultados frente a la composición de talco (Figura 5.4) observamos, en primer lugar, que existe un aumento considerable en la T<sup>a</sup> de reblandecimiento del PP cuando se le añade una pequeña fracción de partículas de talco (compuestos PP2-N y PP2-S). Este incremento se puede justificar considerando los resultados del análisis térmico diferencial, que se presentan en el Apartado 5.3.1, según los cuales, estas pequeñas fracciones de talco provocan una disminución importante en el grado de subenfriamiento del PP, derivada de la acción nucleante que ejerce este mineral [Velasco, 1996-a y 1996-c]. De esta forma, los citados fenómenos implicados en el reblandecimiento brusco del PP ocurrirán, en general, a mayor temperatura en sus compuestos cargados con talco. En segundo lugar, se observa que a partir de una cierta concentración de partículas ( $V_p \approx 5\%$ ) la T<sup>a</sup> Vicat parece estabilizarse en los compuestos con el talco no tratado, mientras que aumenta de una forma lineal en los compuestos con el talco tratado superficialmente. De esta forma, los compuestos PP40-N y PP40-S evidencian las mayores diferencias.

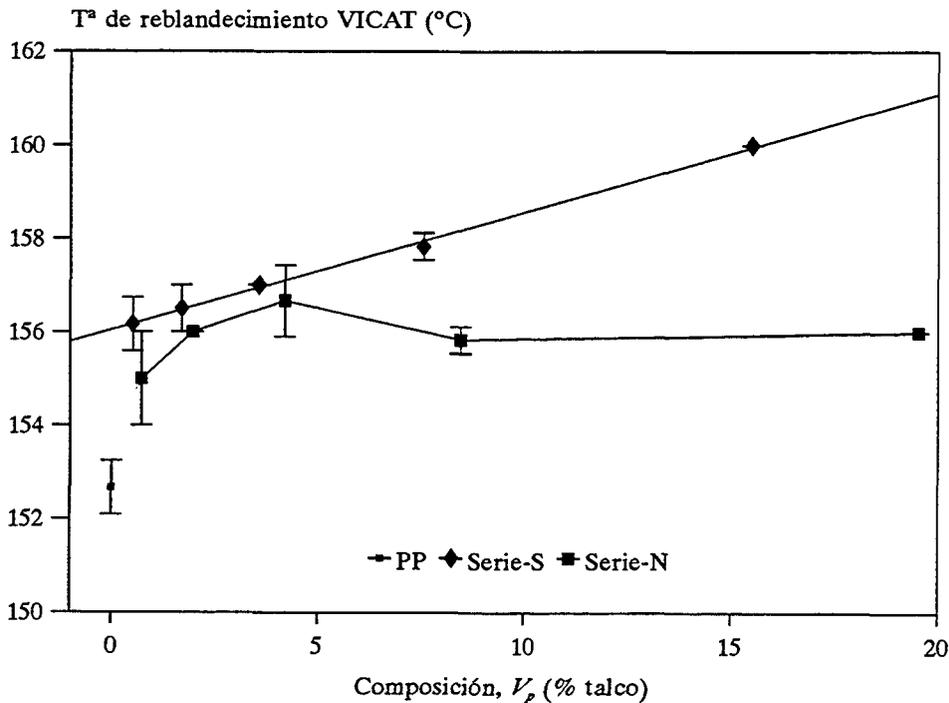


Figura 5.4.- Temperatura VICAT frente a la composición de los compuestos PP-talco.

### 5.1.7.- TEMPERATURA DE FLEXIÓN BAJO CARGA (HDT)

En general, esta temperatura es siempre inferior a la  $T^a$  Vicat, pues la deformación por flexión que sufre el material en este ensayo no requiere de su reblandecimiento brusco. Por lo tanto, en el valor de esta temperatura, no intervienen factores relacionados con la fusión parcial de fases cristalinas.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.7, y se han representado en función de la composición de los compuestos en la Figura 5.5.

Los resultados indican que el valor HDT del polipropileno crece si el polímero está cargado con una segunda fase de partículas de talco. Este comportamiento suele ser general en los plásticos cargados con partículas rígidas, pues la simple presencia de éstas reduce la deformabilidad del conjunto al restringir la deformación de la matriz.

Tabla 5.7.- Resultados del ensayo HDT.

MATERIAL	DENOMINACIÓN	Tª de flexión bajo carga, HDT*, (°C)
POLIPROPILENO	PP	76.3 (0.6)
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-N"	PP2-N	79.0 (1.7)
	PP5-N	85.3 (2.5)
	PP10-N	100.0 (1.0)
	PP20-N	101.0 (1.0)
	PP40-N	103.7 (0.7)
COMPUESTOS PP-TALCO "SERIE-S"	PP2-S	96.0 (1.0)
	PP5-S	98.0 (0.0)
	PP10-S	103.0 (1.0)
	PP20-S	107.0 (1.7)
	PP40-S	115.0 (1.0)

\* Valor medio y desviación estándar (entre paréntesis) de tres determinaciones.

Al representar los valores HDT frente a la composición (Figura 5.5), se observan ciertas diferencias en las tendencias que siguen los valores de ambas series de compuestos:

Por una parte, en la serie no funcionalizada, el HDT aumenta de forma considerable hasta el compuesto PP10-N, aumentando después muy ligeramente hasta el PP40-N. Al brusco aumento inicial puede contribuir la fina morfología esferulítica que presenta el polipropileno nucleado, lo cual se asocia con una mayor resistencia a la deformación [Lovinger, 1980; Xavier, 1991]. A partir de una cierta concentración de partículas de talco ya no se disminuye más el tamaño esferulítico del PP [Rybnikar, 1989], pues se ha alcanzado su máximo de efectividad como agente nucleante. A partir del compuesto PP10-N la cantidad de talco presente ya es relevante, y actúa restringiendo la deformación de la matriz, lo que contribuye a incrementar el valor HDT. Sin embargo, existe un efecto contrapuesto que hace que el incremento del HDT en este intervalo de composición no se muestre tan acentuado; en estas muestras la adhesión

partícula-matriz no es buena, y por ello la interfase es poco resistente, provocándose fácilmente la desunión entre las partículas y la matriz. De esta forma disminuye la transmisión de esfuerzos entre ambas, o lo que es igual, se reduce la sección eficaz de material sometido a la flexión; aumentando la deformación a una menor temperatura.

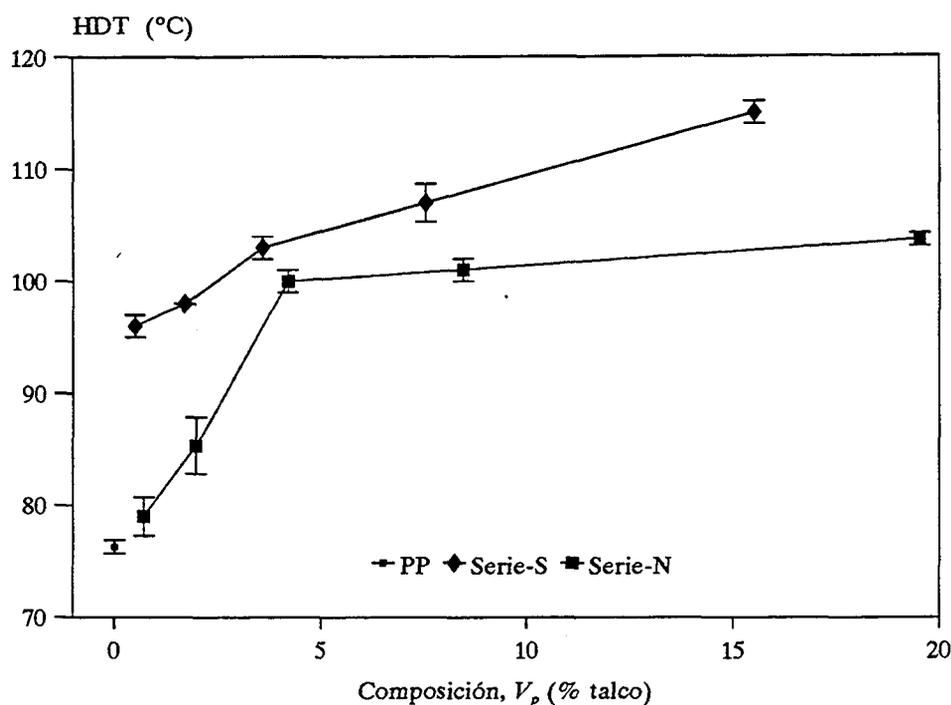


Figura 5.5.- Valores HDT frente a la composición de los compuestos PP-talco.

Por su parte, la serie de compuestos con el talco funcionalizado presenta mayores valores de HDT que la serie-N, en todo el intervalo de composición. Se observa, por una parte, que el aumento brusco inicial se produce en el compuesto PP2-S, y la explicación puede basarse en el hecho de que el talco tratado con los silanos ejerce un mayor efecto nucleante sobre la cristalinidad del polipropileno que el talco sin tratar [Velasco, 1996-a y 1996-c], de manera que el compuesto PP2-S ya presente las mejores propiedades de resistencia derivadas de su fina morfología cristalina [Xavier, 1991]. A partir del PP2-S, los valores HDT aumentan de forma uniforme con la concentración de talco, debido a la mejor interfase partícula/matriz que se deriva del tratamiento superficial de las partículas con los silanos, lo que mejora la transmisión de esfuerzos desde la matriz y, por tanto, disminuye la deformabilidad de estos compuestos respecto a los que contienen el talco sin tratar.

## 5.2.- ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA

Uno de los aspectos más relevantes que se citan, en relación con los compuestos de PP y talco, es que las piezas moldeadas por inyección muestran un alto grado de anisotropía. Este efecto surge como consecuencia de los diversos gradientes que, en función del espesor de la pieza, se generan en tales piezas inyectadas:

Además del gradiente de orientación molecular que toda pieza inyectada con un polímero presenta (la cizalla disminuye y el tiempo de relajación aumenta desde la pared hasta el núcleo), y del gradiente de tamaños cristalinos, e incluso de cristalinidad, que se produce con polímeros cristalinos (la cinética de cristalización es más lenta en el núcleo que en la pared), el hecho de que las partículas de talco tengan un elevado carácter laminar, contribuye aún más a producir anisotropía en los compuestos PP-talco. Esto es debido a que durante el llenado del molde dichas partículas se orientan según la dirección de las líneas de flujo del fundido. Como consecuencia, también surge un gradiente de orientación de partículas a través del espesor de la pieza. Globalmente, esta orientación contribuye a proporcionar a los compuestos con talco ciertas propiedades de refuerzo en el PP, intermedias entre las que causan las partículas esféricas (que no se orientan) y las de la fibra corta (que se orientan en mayor medida).

Lógicamente, tales efectos deben quedar revelados morfoológicamente en las probetas que se inyectaron para los ensayos. Así, en este apartado se muestran los detalles encontrados, tanto referentes a la matriz del PP, como a las partículas de talco, que condicionan la morfología final de las probetas inyectadas con los compuestos PP-talco.

### 5.2.1.- POLIPROPILENO

Aunque las propiedades mecánicas de las matrices semicristalinas dependen en gran medida de su grado de cristalinidad, las investigaciones referentes a la relación estructura-propiedades se focalizan principalmente en los efectos del tamaño esferulítico. Esto es debido a la similitud que se encuentra con los efectos del tamaño de grano en los metales.

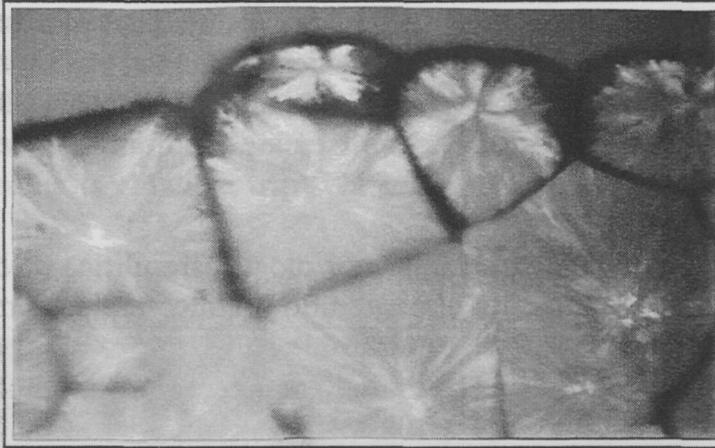
En general, para conseguir una textura esferulítica gruesa en el PP, se eligen temperaturas de cristalización altas y velocidades de enfriamiento lentas. Estos

procedimientos también se relacionan con una mayor cristalinidad, con un mayor espesor lamelar, y con un menor número de cadenas de unión entre zonas cristalinas.

El enfriamiento del PP en el molde de inyección es un proceso dinámico y complejo, en cuanto que existe un gradiente de temperaturas y velocidades de enfriamiento desde la pared hasta el núcleo central de la pieza. Por lo tanto, como ya se ha indicado, las probetas inyectadas con PP tendrán un cierto gradiente de tamaño esferulítico (aumentando desde la pared hasta el núcleo) a través de su espesor. Esta distribución morfológica se mantiene constante en las probetas si no se modifica la composición del polímero ni las condiciones de su transformación (especialmente las térmicas), y condiciona en cierta medida sus propiedades mecánicas. Sin embargo, cuando se trata de compuestos cargados con talco, manteniendo las mismas condiciones de enfriamiento no se puede asegurar la obtención del mismo gradiente morfológico que en el PP sólo, pues las propiedades térmicas del fundido son ahora diferentes. Estrictamente, esta diferencia debe ocasionar ciertos cambios en las propiedades mecánicas de la matriz.

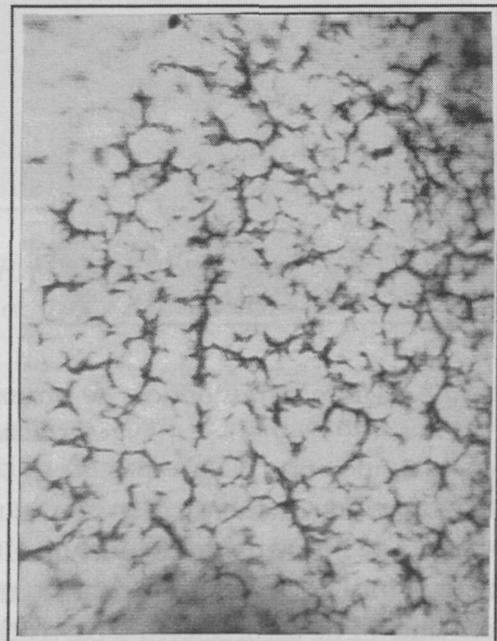
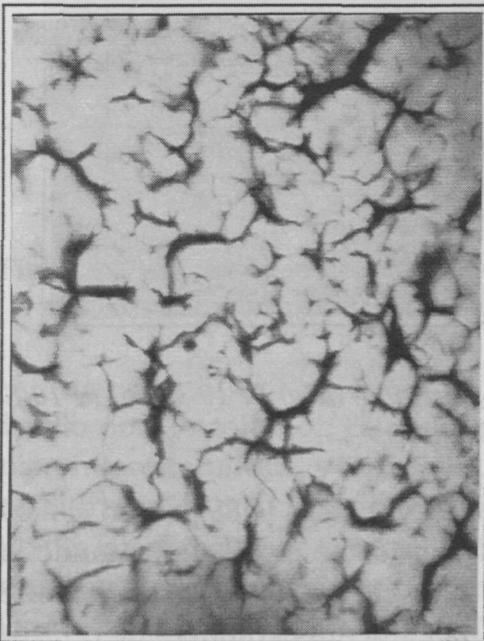
No obstante, en los compuestos de PP con partículas de talco, existe un efecto que ocasiona importantes alteraciones morfológicas en la matriz, más relevantes a nivel de sus propiedades mecánicas que las citadas diferencias en la distribución de los tamaños cristalinos frente al espesor de la probeta. Se trata del elevado carácter nucleante de las partículas de talco, que conlleva una reducción global importante del tamaño esferulítico en estos compuestos, siempre que se mantienen las mismas condiciones de enfriamiento en el molde que para el PP puro. La naturaleza nucleante del talco y la reducción del tamaño cristalino en el PP han sido puestas de manifiesto por diversos autores [Menczel, 1983; Rybnikar, 1989; Fujiyama, 1991; Varga, 1992]. Para comprobar tal reducción de tamaño en la morfología cristalina de la matriz, se prepararon muestras de los diversos compuestos PP-talco cristalizadas en similares condiciones térmicas, para su observación a través del microscopio óptico de transmisión.

Por una parte, en la observación microscópica del PP se pudieron identificar esferulitas de tipo  $\alpha$  y  $\beta$ , aunque mayoritariamente se observa la presencia de esferulitas de tipo  $\alpha$  y mixto. En la Figura 5.6 se presenta una micrografía óptica mostrando la morfología esferulítica del PP, cristalizado a 140 °C. En tales condiciones, se encuentra un diámetro esferulítico medio comprendido entre 30 y 60  $\mu\text{m}$  aproximadamente.



**Figura 5.6.-** Micrografía óptica de transmisión (luz polarizada) de una muestra de PP cristalizado a 140 °C.

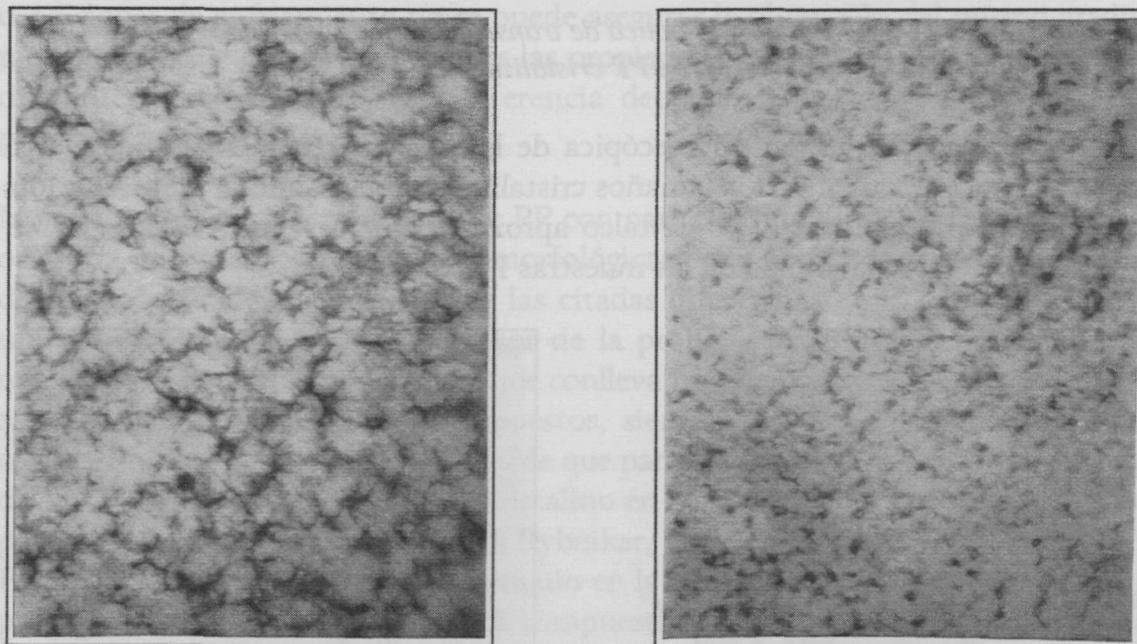
Por otra parte, la observación microscópica de las muestras con talco indica una drástica disminución global de los tamaños cristalinos, dificultando la identificación de esferulitas a partir de un 10% de talco aproximadamente. En la Figura 5.7 se presenta la morfología cristalina de las muestras PP2-N y PP2-S.



**Figura 5.7.-** Micrografías ópticas de transmisión (luz polarizada) de a) PP2-N y b) PP2-S cristalizados a 140 °C.

Para estos compuestos se encuentra un diámetro esferulítico medio aproximado de 7-8  $\mu\text{m}$  para el PP2-N y de 4-5  $\mu\text{m}$  para el PP2-S. Se manifiesta, por tanto, la influencia que tienen las partículas de talco sobre los tamaños cristalinos del polipropileno; y se intuye, además, una mayor actividad nucleante en el talco que ha sido tratado con los silanos [Velasco, 1996-a y 1996-c; Alonso 1996].

Como puede observarse en la Figura 5.8, la morfología esferulítica de la matriz queda menos definida cuando se aumenta el contenido de talco en los compuestos, tanto natural como funcionalizado, no siendo posible su identificación para porcentajes nominales de partículas superiores al 10%. En estas micrografías también observamos que los tamaños cristalinos se reducen poco desde los compuestos PP2 hasta los PP10.

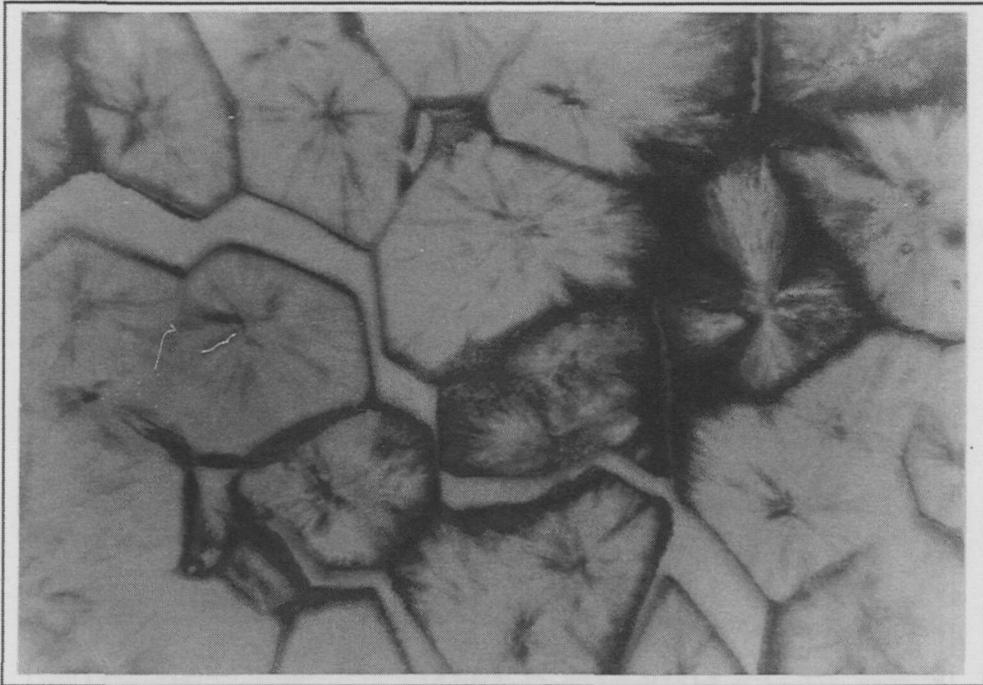


**Figura 5.8.-** Micrografías ópticas de transmisión (luz polarizada) de a) PP10-N y b) PP10-S cristalizados a 140 °C.

Esta observación concuerda bien con lo reportado por Rybnikar [1989] según el cual son vanos los intentos de disminuir el tamaño esferulítico en el PP aumentando la concentración de agente nucleante más allá de una cierta concentración límite (concentración de saturación), a partir de la cual ya no aumenta el número de centros de nucleación efectivos.

Es importante citar aquí las observaciones realizadas por diversos investigadores, que

tienen que ver con la cedencia y la fractura del PP según su tamaño esferulítico. Way [1974] y Friedrich [1979] reportan que la tensión en el punto de cedencia (*yield*) pasa por un máximo en función de su tamaño esferulítico. Este máximo lo relacionan con una transición en el modo de fallo del PP, desde la cedencia intraesferulítica para pequeños tamaños hasta el fallo a través de contornos interesferulíticos para grandes tamaños.



**Figura 5.9.-** Descohesión interesferulítica en el PP. Micrografía óptica de transmisión con luz polarizada de una muestra cristalizada a 140 °C.

El fallo por descohesión esferulítica se debería a una baja densidad de cadenas de unión interesferulítica, y a una alta concentración de impurezas que son arrastradas por el frente de cristalización, debilitando las zonas interesferulíticas. En este caso, durante la aplicación de la carga, la deformación crítica de los contornos se alcanzaría antes que la deformación crítica en el interior (por deslizamientos y despliegues de bloques lamelares). Esta "debilidad" de los contornos esferulíticos del PP, a partir de un cierto tamaño cristalino, se pone de manifiesto en la Figura 5.9, que muestra la descohesión interesferulítica en el PP debida a la contracción causada por la cristalización.