

# **"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**

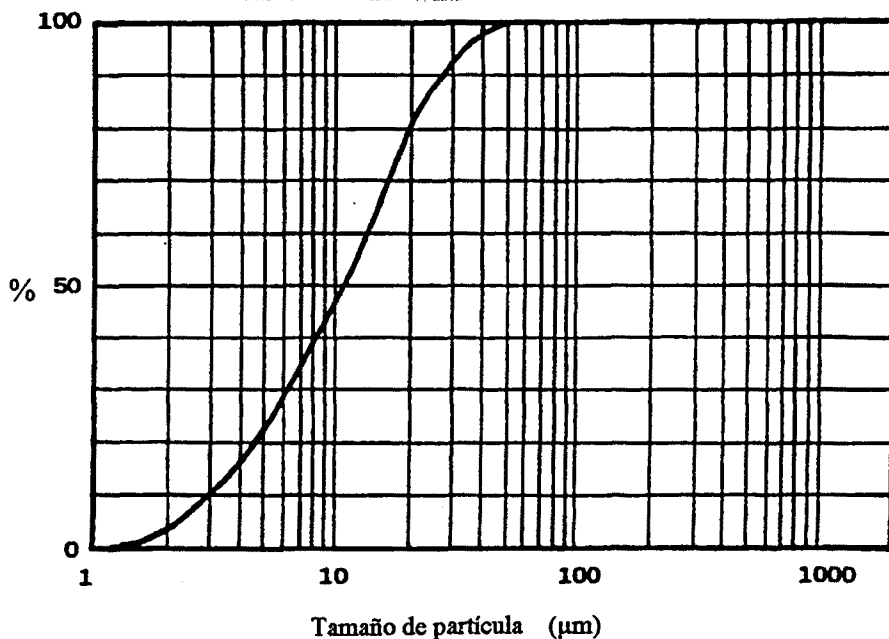
### 5.2.2.- TALCO

Ya se ha comentado anteriormente que el talco utilizado como carga en los compuestos tiene una morfología predominantemente laminar.

En la Tabla 5.8 se recogen las características morfológicas más relevantes del talco *Luzenac 1445*, y en la Figura 5.10 se muestra su distribución inicial de tamaños de partícula [Alonso, 1994].

**Tabla 5.8.** - Características morfológicas del talco *Luzenac 1445*.

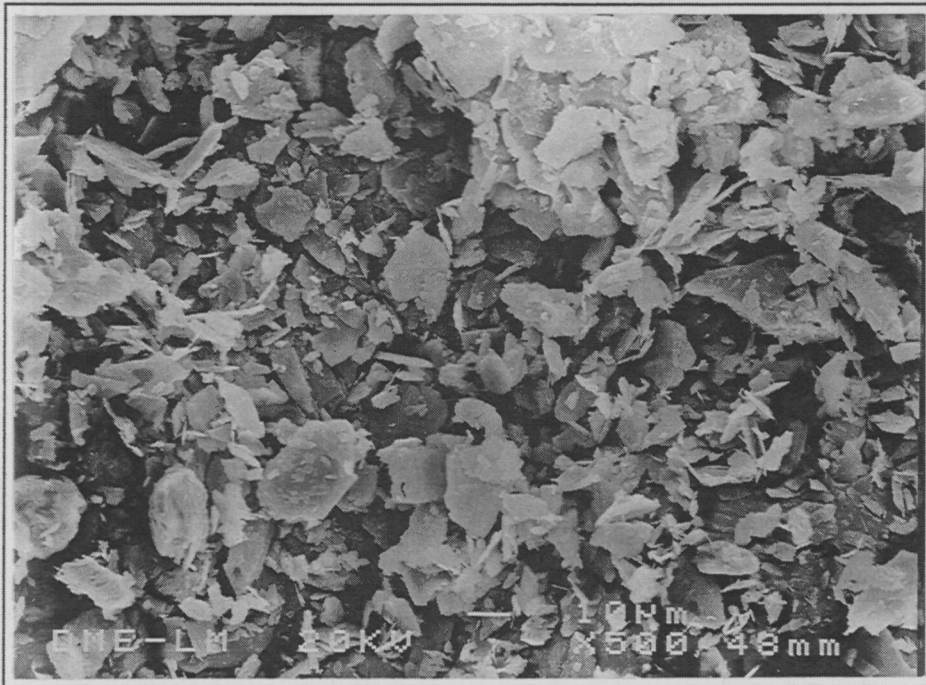
Partículas laminares (%)	Diámetro medio de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Área superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Relación Diámetro/espesor
92	22	3.8	20



**Figura 5.10.** - Distribución de tamaños de partícula del talco *Luzenac 1445*.

La observación de las muestras de talco mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 5.11) revela el elevado porcentaje de carácter laminar del talco *Luzenac-1445*. Se observan partículas y agregados de partículas de aspecto hojoso.

La muestra de talco funcionalizado, observada al microscopio electrónico, apareció con un alto grado de aglomeración en sus partículas; efecto provocado por la presencia de silanos en su superficie.



**Figura 5.11.-** Vista general de las partículas de talco Lu-1445, por SEM.

Su estructura cristalina tipo "sandwich", ya comentada en el Capítulo 3, confiere al talco una débil resistencia a la exfoliación y a la traslación basal (plano 001). Esta característica determina el carácter laminar de sus partículas, como puede apreciarse en la Figura 5.12. En ella se presenta una masa de talco en la que se identifican con claridad los planos de exfoliación, conduciendo a la aparición de laminillas de elevada relación de tamaño (longitud/espesor).

Asimismo, el hecho de que el talco cristalice en el sistema monoclínico (Figura 5.13) determina una forma hexagonal predominante de sus partículas, que proviene del

desarrollo simultáneo de la base (001), clinopinacoide (010) y prisma (110). Al observar en detalle las muestras de talco, pudimos apreciar la existencia de un elevado porcentaje de partículas presentando estas formas hexagonales.

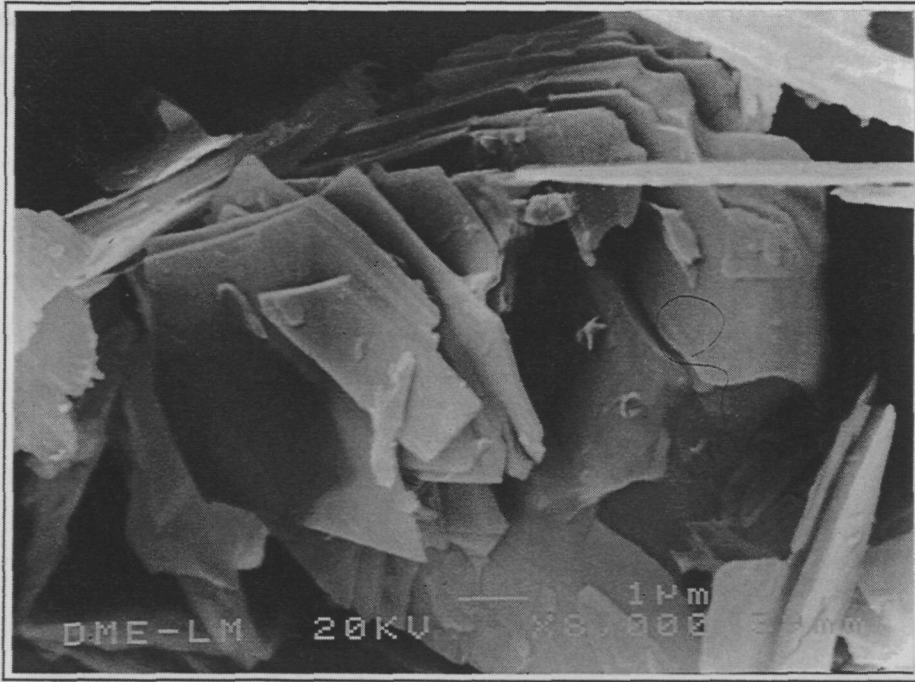


Figura 5.12.- Detalle de la exfoliación del talco, por SEM.

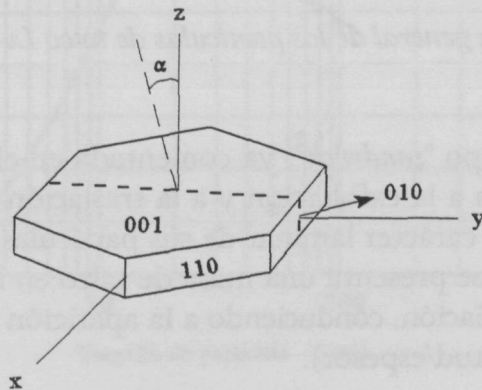
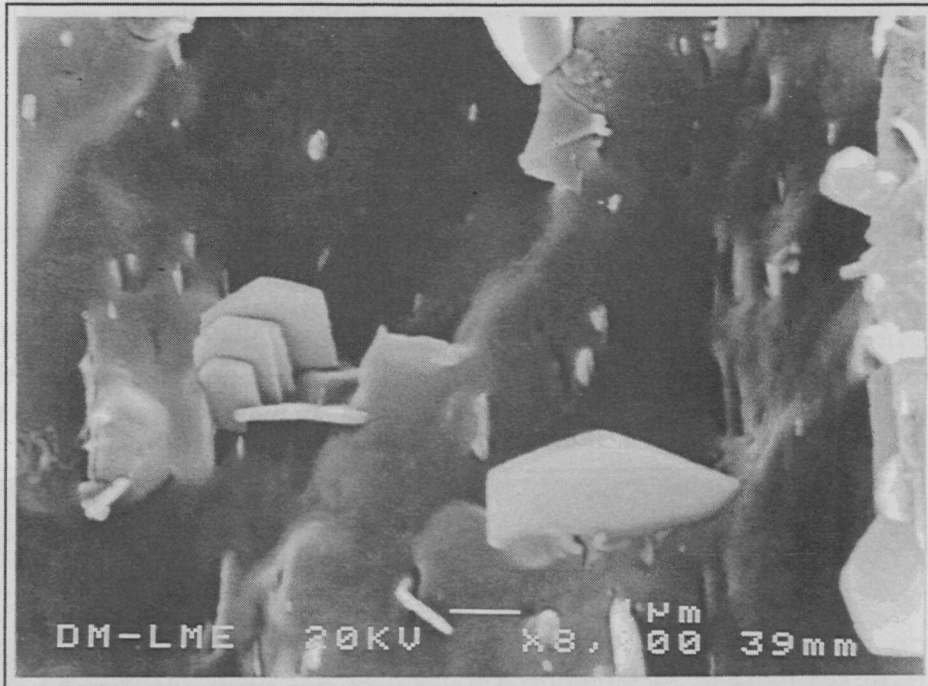


Figura 5.13.- Celdilla unidad del talco.



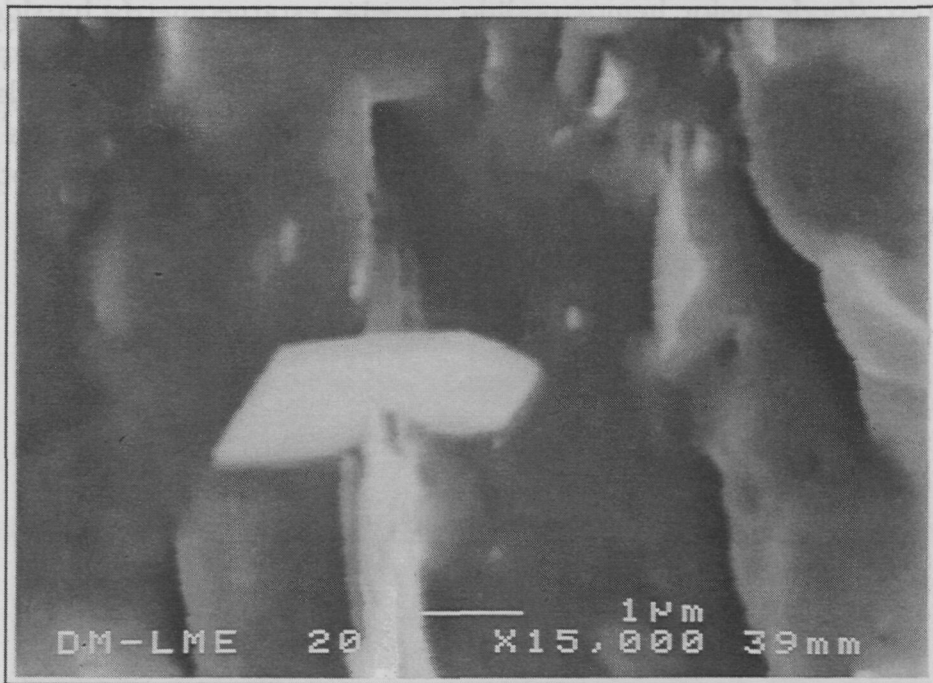
Sin embargo, donde mejor hemos podido apreciar esta geometría ha sido en las superficies de fractura (por impacto) de las probetas inyectadas con los compuestos PP-talco (Figura 5.14). La buena dispersión de las partículas, alcanzada en los compuestos como resultado de los procesos de extrusión e inyección, nos permite observar la existencia de partículas de pequeño tamaño (1-3  $\mu\text{m}$ ) totalmente hexagonales.



**Figura 5.14.-** Detalle de las partículas hexagonales en un compuesto PP-talco. Superficie de fractura por impacto a  $T^a$  ambiente.

Mediante el analizador de dispersión de rayos X, que va conectado al equipo de microscopía electrónica, se identificó la presencia de aluminio en estas partículas, por lo que posiblemente se trate de partículas de clorita; mineral que, como ya se indicó en el Capítulo 3, acompaña al talco *Lu-1445* en un 15% aproximadamente [Alonso, 1994] y también cristaliza en el sistema monoclinico.

Además, estas partículas hexagonales de pequeño tamaño suelen aparecer ligadas a las partículas de talco de mayor tamaño e irregularidad, en forma de maclas perpendiculares (Figura 5.15); lo cual, en un principio, podría originar un interesante efecto de refuerzo triaxial en los compuestos PP-talco.

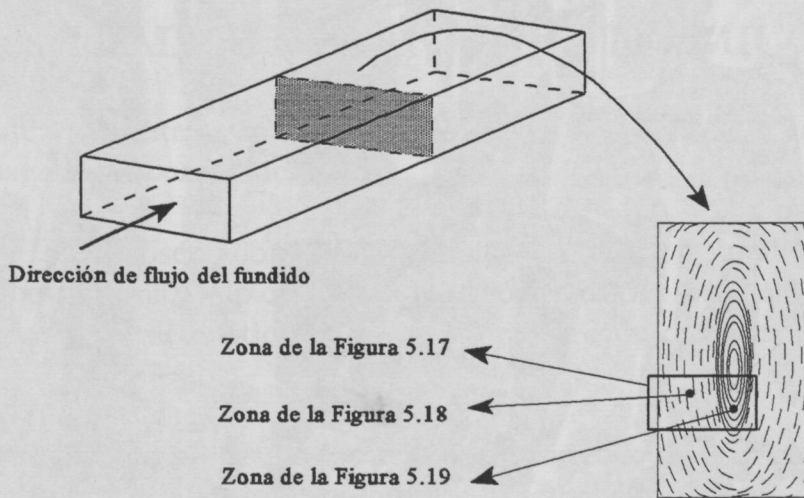


**Figura 5.15.-** *Detalle del maclado de las partículas.*

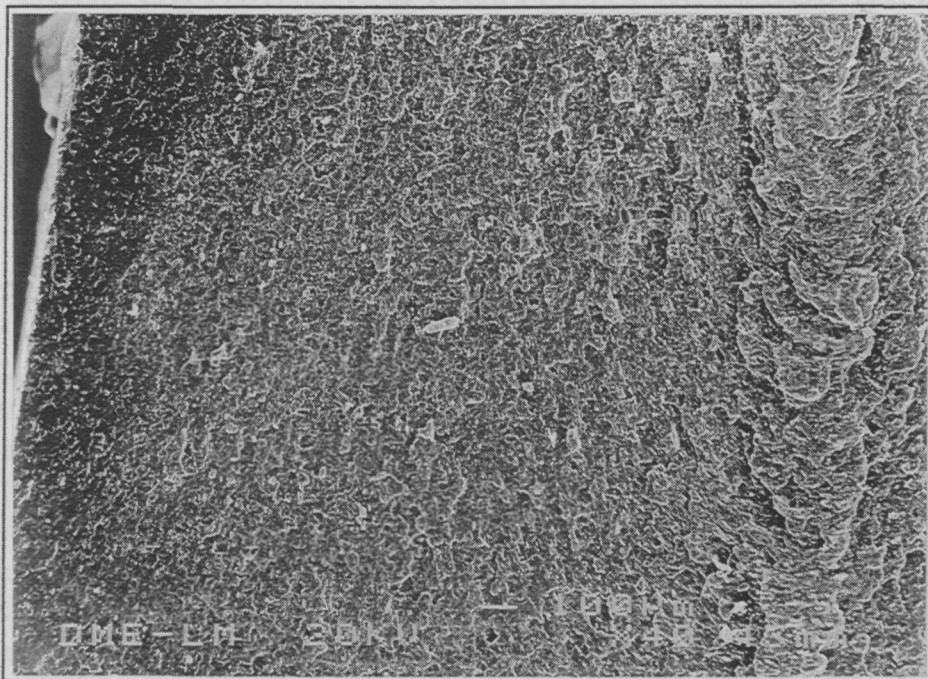
### **5.2.3.- COMPUESTOS INYECTADOS PP-TALCO**

Debido a que las laminillas de talco se orientan siguiendo las líneas de flujo del fundido durante el llenado de la cavidad del molde, las probetas inyectadas con los compuestos PP-talco presentan un gradiente de orientación de laminillas a través de su espesor, marcado por las condiciones de cizalla del flujo.

La geometría de esta disposición orientada no es sencilla y depende de múltiples factores (condiciones de inyección, viscosidad, etc). Xavier [1986], trabajando con compuestos inyectados PP-mica, observa que la orientación es paralela en las zonas externas de la probeta, y es elipsoidal en el núcleo central (Figura 5.16). A efectos prácticos, nosotros suponemos una orientación generalizada de las laminillas de talco en la dirección del llenado, es decir, paralelas a la superficie de la probeta; y un núcleo central sin una orientación preferente. En la Figura 5.17 se muestra la superficie de fractura de un compuesto PP-talco, pudiéndose apreciar la diferente morfología que resulta en el núcleo central con respecto al resto de la sección, como consecuencia de la curvatura de las líneas de flujo en el llenado. En las Figuras 5.18 y 5.19 se aprecia con detalle la diferente orientación de las laminillas de talco resultante en estas zonas.

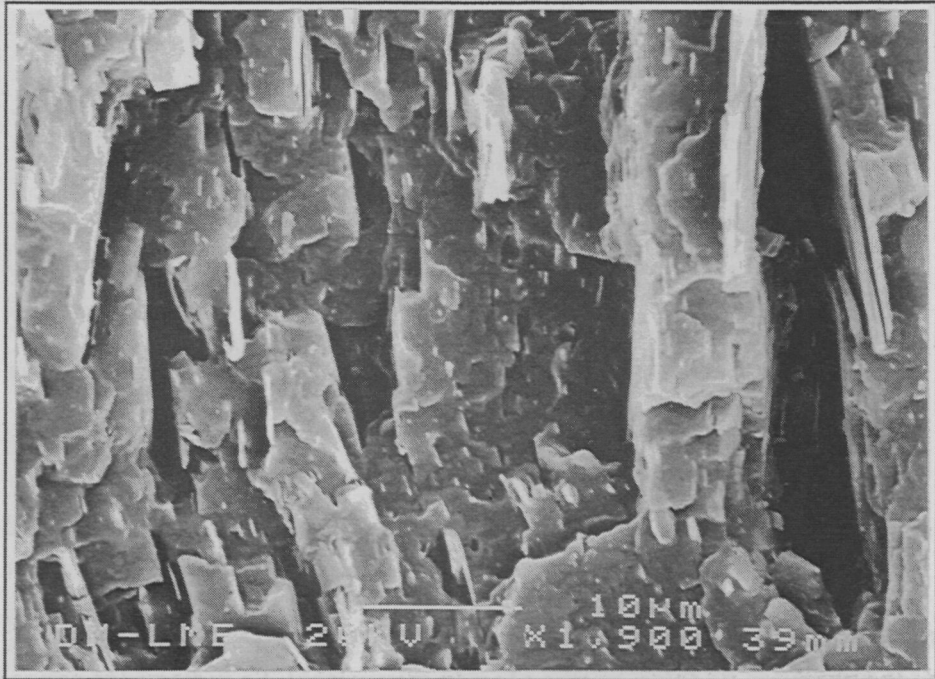


**Figura 5.16.-** Probeta prismática inyectada. Esquema de la orientación de las partículas de talco en una sección transversal. Se indican las zonas a las que corresponden las micrografías de las Figuras 5.17, 5.18 y 5.19.

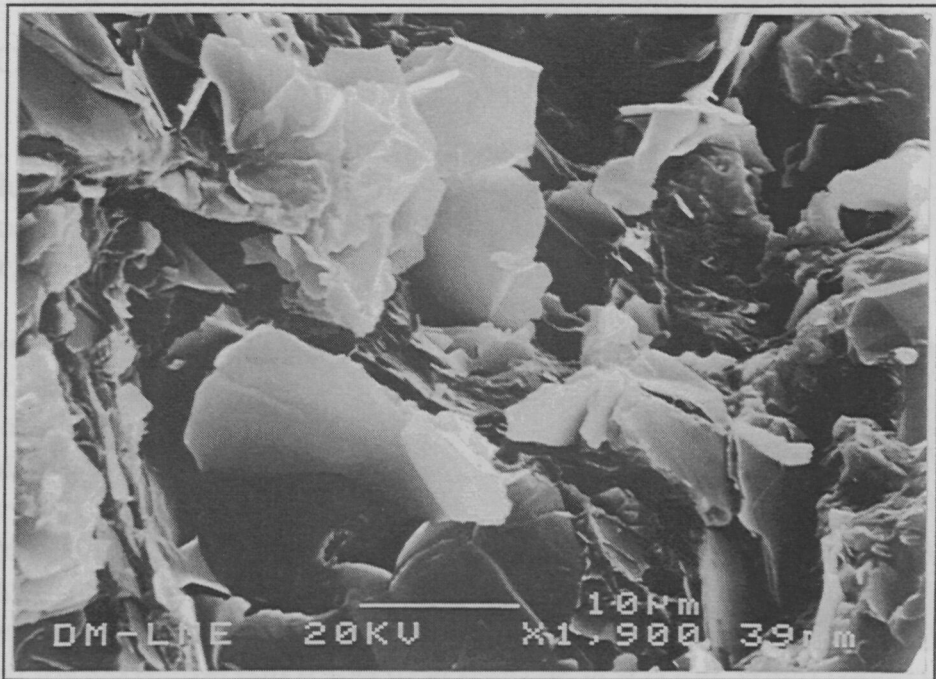


**Figura 5.17.-** Aspecto general (x 40) de la superficie de fractura del compuesto PP10-S, distinguiéndose el núcleo central (a la derecha) por su curvatura.





**Figura 5.18.-** *Orientación paralela de las laminillas de talco en una zona lateral.*



**Figura 5.19.-** *Disposición "al azar" de las laminillas de talco en la zona del núcleo.*

### 5.3.- RESULTADOS DEL ANÁLISIS TÉRMICO

Se presentan y discuten, en este apartado, los resultados del análisis térmico diferencial efectuado por técnicas DSC.

Por una parte, se ha observado el comportamiento térmico general del polipropileno frente a procesos dinámicos típicos de cristalización y fusión, analizándose la variación de los parámetros característicos ( $T_c$ ,  $T_m$ , etc) en función de la cantidad de mineral presente en los compuestos.

Asimismo, se presentan los resultados del estudio cinético de la cristalización del PP, que nos ha proporcionado información sobre la actividad nucleante de las partículas de talco. Como ya se ha indicado en el Apartado 4.4, este estudio se llevó a cabo mediante experimentos de cristalización, tanto en condiciones dinámicas como isotérmicas.

#### 5.3.1.- COMPORTAMIENTO FRENTE A PROCESOS DINÁMICOS DE CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN

En las Figuras 5.20 y 5.21 se presentan, a modo de ejemplo, sendos termogramas registrados por el equipo DSC, que corresponden, respectivamente, al enfriamiento y al calentamiento del polipropileno a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Se observa la típica forma acampanada de los picos asociados a la cristalización y a la fusión del polímero. El pico exotérmico de cristalización se muestra bastante simétrico y estrecho, mientras que el pico endotérmico de fusión aparece más ancho y asimétrico. Esta forma del pico suele asociarse a una fusión progresiva de entidades cristalinas de menor a mayor robustez, pudiendo incluir fenómenos de reorganización.

De la observación del pico de fusión del PP surge el comentario realizado en el Apartado 5.1.6 relativo a los valores de la temperatura de reblandecimiento VICAT obtenida para los compuestos PP-talco. Puede observarse que estos valores caen dentro del intervalo de fusión del PP, y por lo tanto, es lógico pensar que estén condicionados por los mismos factores que afectan a la fusión del polipropileno en sus compuestos con talco.

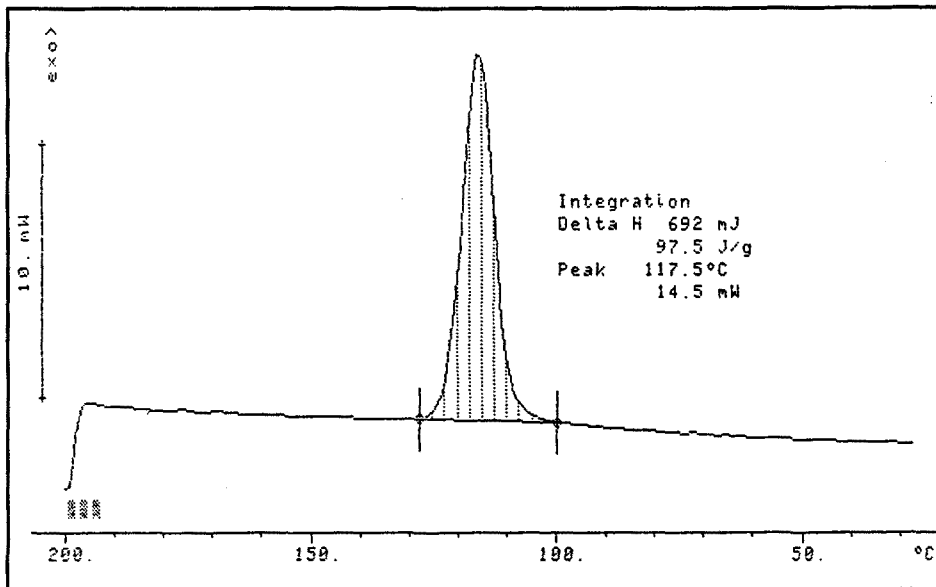


Figura 5.20.- Registro DSC de la cristalización del polipropileno a 10 °C/min. La zona rayada corresponde al área de integración del pico.

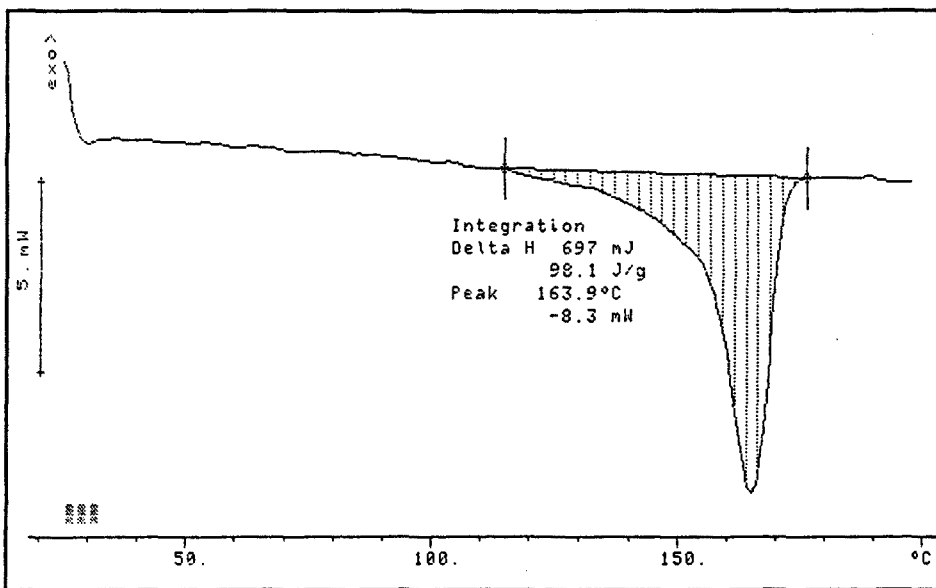


Figura 5.21.- Registro DSC de la fusión del polipropileno a 10 °C/min. La zona rayada corresponde al área de integración del pico.



Las temperaturas características (temperaturas del pico) y las entalpías asociadas a las transiciones, en todos los compuestos, se obtuvieron a partir de los correspondientes termogramas, según lo descrito en el Apartado 4.4.1 de la tesis. Estos valores, además del grado de cristalinidad calculado con los valores de entalpía de fusión, se han recopilado en la Tabla 5.9.

**Tabla 5.9.-** Valores característicos de los procesos de cristalización y fusión.  
Velocidad de enfriamiento/calentamiento = 10 °C/min.

MUESTRA	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$^{(1)}\Delta H_c$ (J/g)	$^{(1)}\Delta H_m$ (J/g)	$^{(2)}X_c$ (%)
PP	117.5	163.9	97.5	98.1	47.4
PP2-N	123.6	164.7	97.3	95.7	46.2
PP10-N	125.1	164.8	97.8	95.3	46.0
PP40-N	126.1	165.0	92.3	92.8	44.8
PP2-S	127.2	165.3	99.8	98.6	47.6
PP10-S	130.1	165.6	99.7	98.8	47.7
PP40-S	133.1	165.8	97.3	100.2	48.4

(1) Valores corregidos según la fracción en peso de PP de cada compuesto. Valores expresados en J/g de PP.

(2) Calculado en base a los valores de  $\Delta H_m$  y referenciado al valor  $\Delta H_m^0 = 207.1$  J/g [Wunderlich, 1990].

En la Figura 5.22 se muestra la variación de la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) del polipropileno con el contenido de mineral en cada muestra ( $W_p$ ). Se observa que el valor de  $T_c$  aumenta con  $W_p$  particularmente a bajas concentraciones de talco, y en mayor medida en los compuestos con el talco funcionalizado. Este fenómeno puede atribuirse a diferencias en las interacciones de interfase partícula-matriz que, durante el enfriamiento dinámico, promuevan cambios en la velocidad de cristalización, y más concretamente en la velocidad de nucleación.

Por su parte, los valores de  $T_m$  varían poco con el porcentaje de talco incorporado y con su funcionalización. Por lo tanto, se provoca una apreciable disminución en el grado de subenfriamiento ( $T_m - T_c$ ) del PP, que se muestra más acentuada en los compuestos con el talco funcionalizado, tal como se observa en la Figura 5.23.

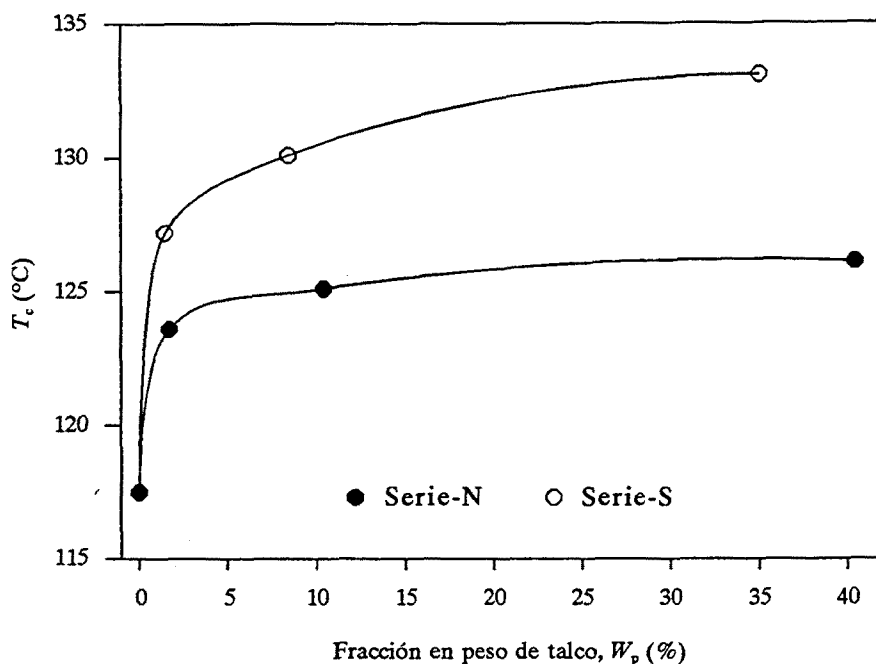


Figura 5.22.- Temperatura de cristalización ( $T_c$ ) frente a la fracción en peso de talco.

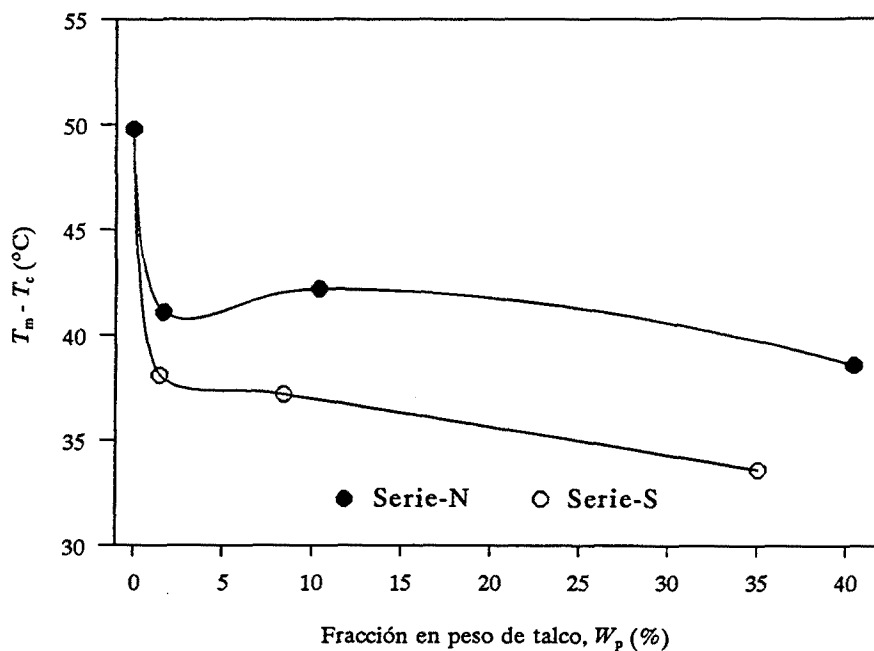


Figura 5.23.- Grado de subenfriamiento ( $T_m - T_c$ ) frente a la fracción en peso de talco.

Esta reducción del grado de subenfriamiento es típica de los polímeros que incorporan partículas con capacidad nucleante, y no debe interpretarse en base a una mayor estabilidad de las entidades cristalinas formadas, sino a diferencias cinéticas. Tanto si se aumenta el número de centros de nucleación, como si se incrementa la velocidad de formación de los núcleos cristalinos, el proceso global de cristalización del PP ocurrirá a mayores temperaturas durante su enfriamiento dinámico desde el estado fundido.

Según lo reportado por Rybnikar [1989], ya comentado en el Apartado 5.2.1, existe una concentración límite de partículas de talco por encima de la cual ya no se incrementa el número de centros de nucleación efectivos, alcanzándose la saturación. Nuestros resultados parecen concordar con esta observación para una concentración de partículas de talco del 2% aproximadamente, pues a partir de esta concentración se estabiliza el aumento de  $T_c$  con  $W_p$  en las dos series de compuestos. No obstante, a igualdad de concentración, los compuestos de la Serie-S mostraron valores de  $T_c$  significativamente más altos que los de la serie-N. En base a los resultados cinéticos que se presentarán después, este comportamiento puede asociarse a una mayor velocidad de nucleación en estos compuestos.

Asimismo, análisis efectuados por difracción de rayos X, en colaboración con el *Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid*, han revelado que a igualdad de concentración de talco, la orientación molecular del PP es globalmente mayor en las muestras con el talco tratado con los silanos [Alonso, 1996]; y que el máximo grado de orientación en esta serie se alcanza en el compuesto PP2-S, mientras que en la serie-N se consigue en el PP10-N. En este sentido, Plueddemann [1982] reporta que los silanos promueven una mayor orientación molecular en la interfase partícula-matriz. También, experimentos previos por espectroscopía micro-Raman han evidenciado una mayor orientación molecular en el compuesto PP2-S que en el PP2-N.

En base a las observaciones anteriores, parece consistente una relación entre la temperatura de cristalización, la concentración, la velocidad de nucleación y el grado de orientación molecular en los compuestos PP-talco.

El grado de cristalinidad ( $X_c$ ) estimado con los valores de  $\Delta H_m$  y referido al valor de 207,1 J/g reportado por Wunderlich [1990] para un polipropileno 100% cristalino, se ha representado frente a la composición de talco de las muestras en la Figura 5.24.

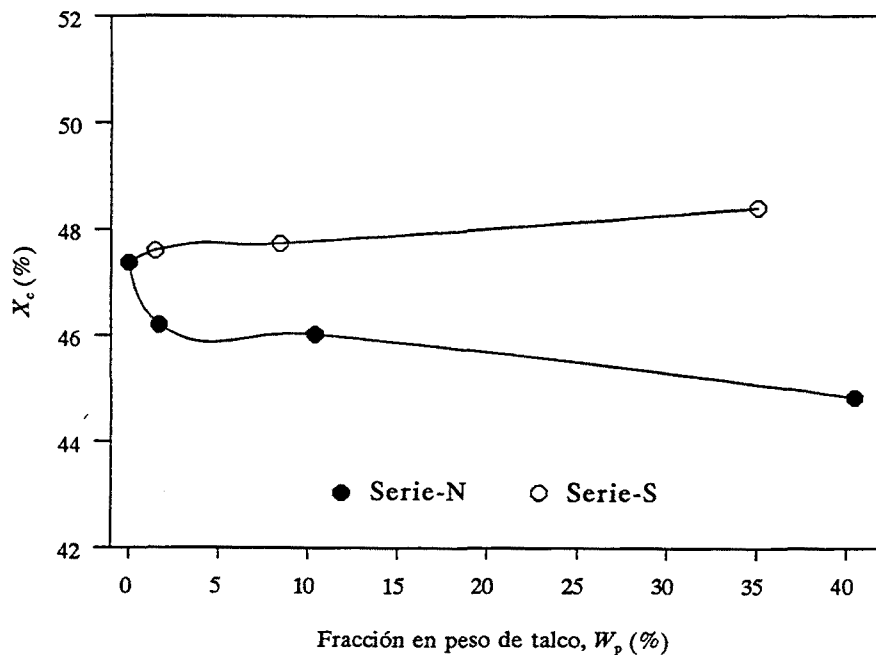


Figura 5.24.- Grado de cristalinidad ( $X_c$ ) frente a la fracción en peso de talco.

En general, no se manifiestan diferencias de cristalinidad importantes entre las dos series de compuestos, y podrían ser debidas al error experimental, si bien entre los compuestos PP40-N y PP40-S se encuentra la máxima diferencia en el valor de  $X_c$  (3.5%). En el caso de considerar esta diferencia como representativa, la explicación podría basarse en las diferencias de viscosidad entre ambos compuestos. Recordamos que la incorporación de un 40% de talco sin funcionalizar hace disminuir, de forma importante, la fluidez del compuesto, mientras que un 35% de talco tratado con silanos no la disminuye sino que incluso la incrementa (ver los valores del MFI en el Apartado 5.1.5), debido a la acción lubricante de los silanos para el PP, y a que favorecen el humedecimiento y la dispersión de las partículas [Plueddemann, 1982]; todo lo cual podría contribuir a mantener el grado de cristalinidad en este compuesto respecto al PP sin talco, en tanto que en el PP40-N habría una mayor fracción de macromoléculas que por sus restricciones conformacionales no tomarían parte en el proceso de cristalización.

### 5.3.2.- CINÉTICA DE LA CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA. PARÁMETROS DE AVRAMI.

La cristalización de los compuestos de PP en un molde de inyección es un proceso dinámico de cinética compleja, debido a la diferencia de temperatura que existe entre las distintas capas de material durante su enfriamiento. Como ya se ha indicado, esto conlleva la aparición de un gradiente de tamaños cristalinos en las probetas inyectadas.

Podemos obtener información cinética comparativa mediante experimentos de cristalización en condiciones isotérmicas, empleando técnicas DSC. El interés de estos ensayos estriba en poder encontrar diferencias en la cinética de cristalización de los diferentes compuestos; las cuales se traducirán, para las particulares condiciones de cristalización en el molde, en diferencias globales de tamaño esferulítico; lo que afecta al comportamiento mecánico del polipropileno.

En concreto, las condiciones isotérmicas nos permiten suponer una velocidad de crecimiento esferulítico constante en el PP [Rybnikar, 1981], por lo que las diferencias cinéticas que se observen en el comportamiento de cristalización de distintos compuestos (en las mismas condiciones isotérmicas) podrán ser asociadas a diferencias en su nucleación. De esta forma, hemos podido analizar el efecto nucleante de las partículas de talco sobre el polipropileno, y la influencia que tiene, en este sentido, su funcionalización con los silanos [Velasco, 1996-a y 1996-c], para así relacionarlo con sus propiedades mecánicas, sobre la base de que compuestos con una cinética de nucleación más rápida conducen, en el molde de inyección, a tamaños cristalinos globalmente inferiores.

Se realizó el estudio sobre las muestras de PP y de los compuestos con las menores cantidades de talco de cada serie (PP2-N y PP2-S) y se aplicó la teoría de Avrami para obtener los parámetros cinéticos característicos (ecuación 4.8), tal como se ha explicado en el Apartado 4.4.2.

En la Figura 5.25 se muestran conjuntamente los registros experimentales obtenidos para las tres muestras a una temperatura ( $T_{ci}$ ) de 140 °C. De su observación se desprende que el PP cargado con talco (PP2-N), y en particular con el talco funcionalizado (PP2-S), cristaliza mucho más rápidamente que el PP puro. Asimismo, puede observarse la ausencia de picos de cristalización secundarios, en estas condiciones.

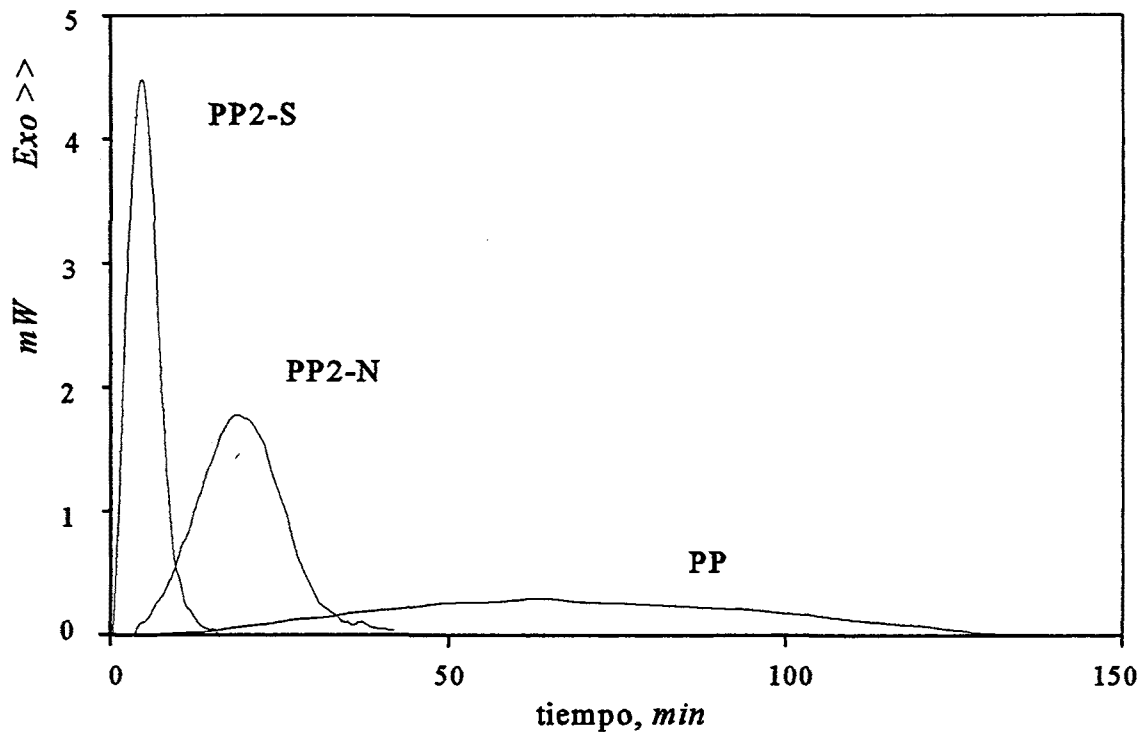
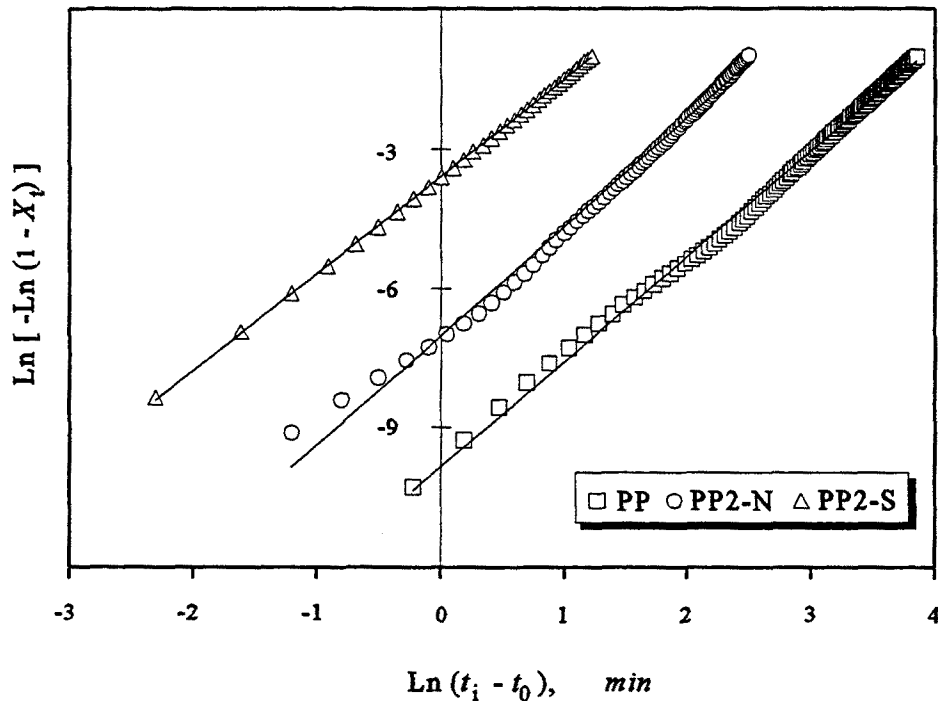


Figura 5.25.- Comparativa de las isotermas de cristalización a 140 °C.

Para obtener los parámetros de la ecuación de Avrami se representaron los valores  $\ln[-\ln(1-X)]$  frente a  $\ln(t-t_0)$  hasta el 30% de transformación cristalina ( $X_c$ ), puntos que ajustan bien a una recta, según establece la teoría. Para ello es necesario integrar las curvas registradas a intervalos regulares de tiempo. Para disponer del mayor número de puntos posible, y por tanto de exactitud en el ajuste, realizamos este cálculo para cada tiempo de adquisición del equipo DSC, lógicamente con la ayuda de un ordenador. La inclusión de puntos correspondientes a grados de transformación elevados conduce a ciertas desviaciones de la linealidad en el ajuste, causadas por fenómenos de recristalización. Se eligió el 30% de transformación cristalina como límite de la representación.

En la Figura 5.26 se muestra este gráfico, que corresponde a la cristalización isotérmica de las tres muestras estudiadas a 140 °C.





**Figura 5.26.-** Linealización según la ecuación de Avrami, para las tres muestras cristalizadas a 140 °C.

De la ordenada en el origen se obtiene el valor de la constante de velocidad ( $K$ ), y de la pendiente, el parámetro geométrico ( $n$ ). En la Tabla 5.10 se han recopilado todos los resultados.

Idealmente, para el caso de nucleación heterogénea y crecimiento esferulítico,  $n$ , debe tomar el valor de 3. En nuestro caso, los valores encontrados están en el intervalo 2-2,6. Aunque los valores no enteros de  $n$  no tienen significado físico, ciertos autores [Kerch, 1990] los han relacionado, en una primera aproximación, con el desarrollo de estructuras cristalinas lamelares y esferulíticas simultáneamente. En este sentido, la presencia de las partículas laminares de talco, e incluso la propia cápsula de aluminio del DSC, podrían estar causando un cierto grado de transcristalinidad en el polipropileno, dada su tendencia al crecimiento epitaxial sobre la superficie de los substratos.

Tabla 5.10.- Resultados de los ensayos de cristalización isotérmica. Parámetros cinéticos de Avrami.

MUESTRA	$T_{ci}$ , °C	$n$	$K$ , $min^{-n}$	$\tau_{1/2}$ , $min$
PP	128	2.3	$2.6 \times 10^{-2}$	4.4
	130	2.0	$1.7 \times 10^{-2}$	6.6
	132	2.0	$6.1 \times 10^{-3}$	10.9
	134	2.0	$1.8 \times 10^{-3}$	19.0
	136	2.0	$8.5 \times 10^{-4}$	29.3
	140	2.3	$5.2 \times 10^{-5}$	60.4
PP2-N	132	2.6	$6.3 \times 10^{-2}$	2.6
	134	2.1	$3.6 \times 10^{-2}$	3.7
	136	2.0	$1.5 \times 10^{-2}$	6.2
	138	2.1	$4.5 \times 10^{-3}$	9.8
	140	2.4	$7.5 \times 10^{-4}$	15.3
	142	2.1	$3.7 \times 10^{-4}$	23.6
	144	2.6	$5.7 \times 10^{-5}$	29.3
PP2-S	138	2.3	$5.4 \times 10^{-2}$	2.9
	140	2.1	$2.7 \times 10^{-2}$	4.4
	142	2.1	$1.3 \times 10^{-2}$	6.6
	144	2.1	$4.7 \times 10^{-3}$	9.7
	146	2.1	$1.5 \times 10^{-3}$	14.7

Considerando constante la velocidad de crecimiento cristalino [Rybnikar, 1981] para cada temperatura, la velocidad de formación de núcleos cristalinos heterogéneos (velocidad de nucleación) nos queda determinada por el valor de la constante de velocidad ( $K$ ). De hecho, se observa que los valores de este parámetro y del tiempo de cristalización al 50% ( $\tau_{1/2}$ ) siguen tendencias contrarias frente a la temperatura del ensayo. Como era de esperar, se ha encontrado que  $K$  aumenta en el PP al disminuir  $T_{ci}$ , así como con la presencia de talco. Además, se observa una clara disminución adicional en el compuesto con el talco funcionalizado (PP2-S), lo que demuestra que la funcionalización con los silanos incrementa la capacidad nucleante de las partículas del talco [Velasco, 1996-a y 1996-c].

Como consecuencia directa de su mayor actividad nucleante, el compuesto PP2-N, y en mayor medida el PP2-S, originan tamaños cristalinos claramente inferiores a los del PP puro en las mismas condiciones de enfriamiento. En el Apartado 5.2.1 se ha presentado comprobación experimental de este efecto mediante las correspondientes micrografías (Figuras 5.6 y 5.7).

### 5.3.3.- ANÁLISIS DE LA FUSIÓN TRAS CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA.

Tras cada proceso isotérmico se provocó la fusión de las muestras, tal como se ha explicado en el Apartado 4.4.3. El propósito principal ha sido el de analizar comparativamente el comportamiento de fusión de los tres compuestos cristalizados a diferentes temperaturas. Adicionalmente, a partir de la relación  $T_{mi}$  vs.  $T_{ci}$  se pudo estimar un valor de la temperatura de fusión en el equilibrio ( $T_m^0$ ) para el PP, si bien las condiciones de velocidad y grado de transformación cristalina no son las habituales para este tipo de determinación [Fatou, 1971]. Los termogramas se han recopilado en las Figuras 5.27, 5.28 y 5.29. De su observación se infiere lo siguiente:

Los materiales PP y PP2-N evidencian comportamientos y patrones de fusión similares. Los registros para las menores  $T_{ci}$  muestran sencillos picos de fusión, mostrándose los del PP algo más estrechos que los del PP2-N, lo que es indicativo de una mayor dispersión de tamaños cristalinos en el PP2-N, provocada por la actividad nucleante de las partículas de talco. Al aumentar la  $T_{ci}$  la cinética de cristalización se hace más lenta, y en los registros de las fusiones nos aparece un hombro o señal secundaria a menores temperaturas que la del pico principal ( $T_{mi}$ ) y parcialmente solapada con éste, que debe asociarse a la fusión de una población cristalina

compuesta por estructuras de menor tamaño y estabilidad, formada durante la lenta cristalización isotérmica. Estas señales secundarias se muestran más acusadas en el PP2-N que en el PP, ya que las partículas de talco han originado inferiores tamaños cristalinos durante la cristalización, por su carácter nucleante. Generalmente, los hombros o picos múltiples que aparecen en los registros DSC suelen relacionarse con efectos de recocido del material.

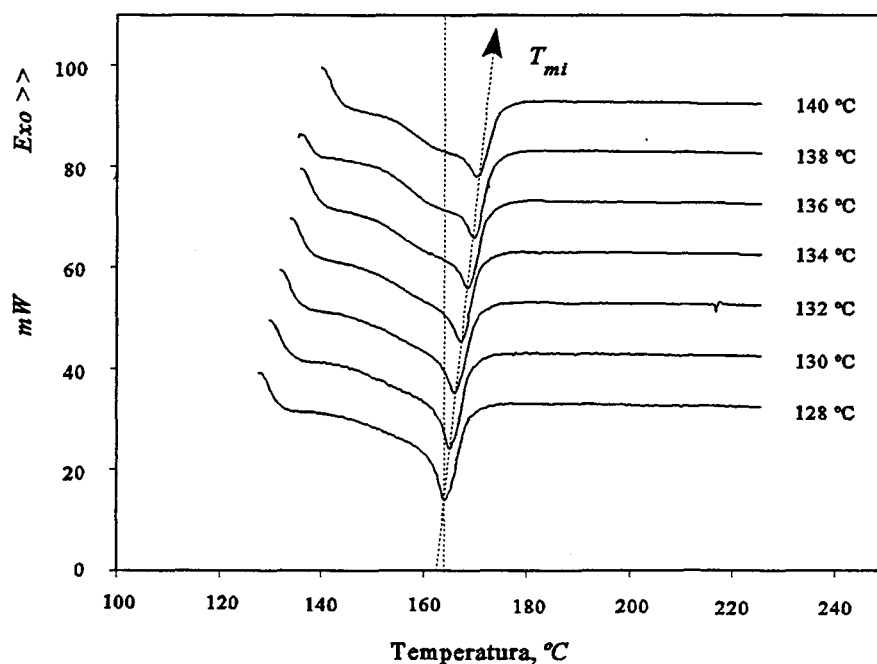


Figura 5.27.- Endotermas de fusión tras cristalización isotérmica para el PP.

En general, los picos de fusión del PP2-S se mostraron más anchos que los del PP2-N y que los del PP, y también muestran un hombro o pico secundario. Sin embargo, en este caso, el hombro aparece a temperaturas más altas que las del pico principal, indicabndo que la población mayoritaria y representativa de entidades cristalinas formadas durante la cristalización del PP2-S es la de menor tamaño y estabilidad. Esta observación concuerda con los valores cinéticos encontrados para el PP2-S, que se mostraron en el apartado anterior y por los cuales se atribuye al PP2-S la mayor velocidad de nucleación. La temperatura del pico principal ( $T_{mi}$ ) se asume como la temperatura de fusión de la fracción cristalina mayoritaria, y por lo tanto representativa. Para el PP y PP2-N el pico principal aparece a mayores temperaturas que el hombro, contrariamente a lo observado en los registros del PP2-S.

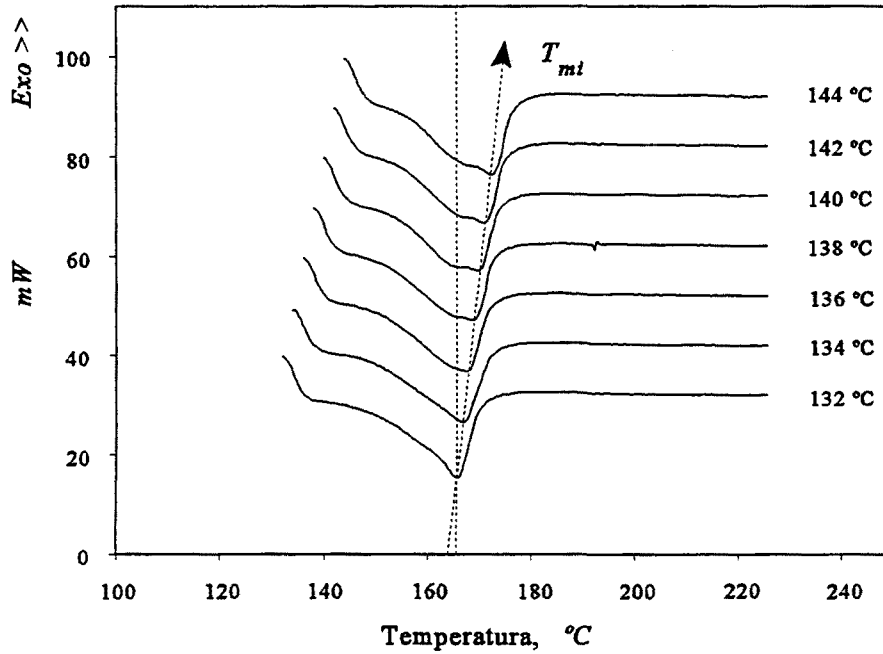


Figura 5.28.- Endotermas de fusión tras cristalización isotérmica para el PP2-N.

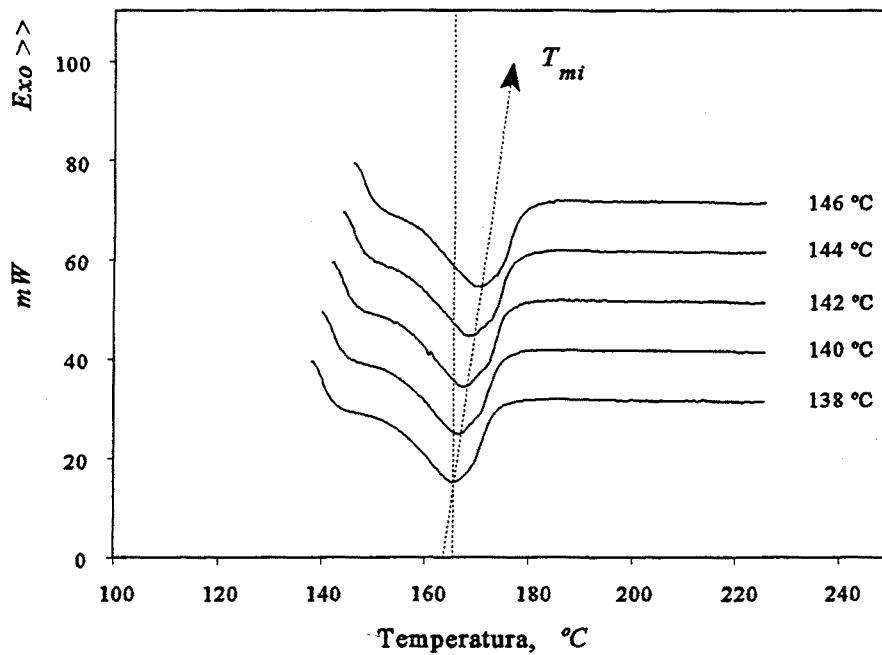
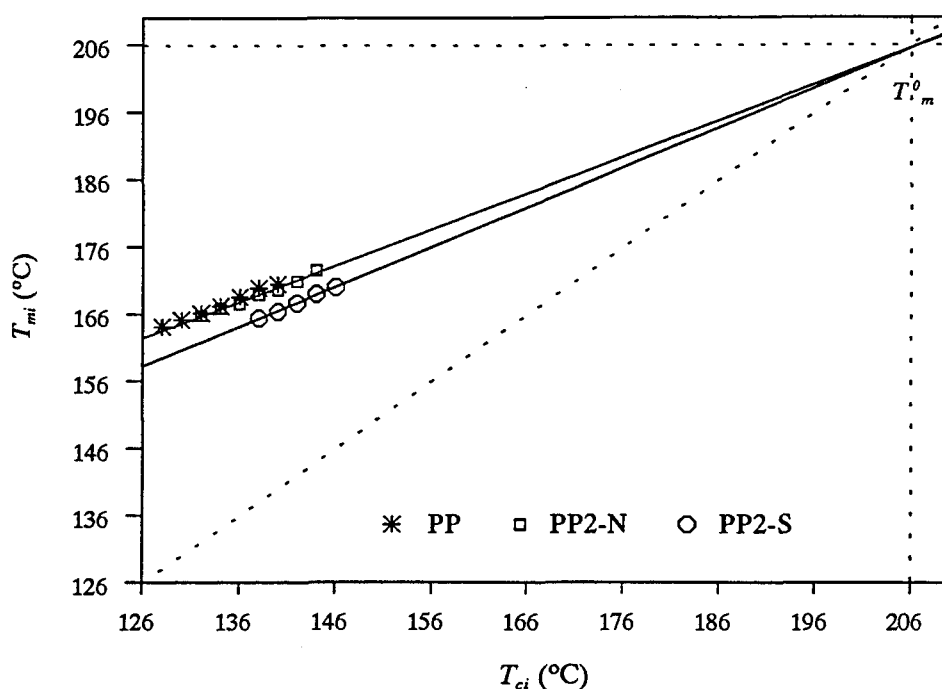


Figura 5.29.- Endotermas de fusión tras cristalización isotérmica para el PP2-S.

Como es de esperar, tanto las temperaturas de los picos principales como las de los hombros aumentan a medida que lo hace  $T_{ci}$ , debido a que las entidades cristalinas formadas con una cinética de nucleación lenta funden a mayor temperatura que las cristalizadas rápidamente.

Representando los valores de  $T_{mi}$  frente a  $T_{ci}$  se obtienen buenas correlaciones lineales en los tres casos, tal como se observa en la Figura 5.30. El corte de la recta de ajuste con la bisectriz ( $T_{mi} = T_{ci}$ ) nos permite estimar la temperatura de fusión en el equilibrio ( $T_m^0$ ) [Hoffman, 1962; Weeks, 1963]. Para el PP hemos encontrado un valor de 208 °C. Este valor coincide con el obtenido por Fatou [1971] y es el que se acepta mayoritariamente en la literatura [Varga, 1992]. Para los compuestos con talco hemos obtenido un valor de 205 °C. Esta ligera diferencia no parece representativa, y podría deberse al error experimental, conduciendo a un valor promedio de  $206 \pm 2$  °C. Estos resultados, por tanto, indican que la presencia de pequeñas fracciones de talco, tanto natural como funcionalizado con silanos, no afecta apreciablemente a la estabilidad cristalina del polipropileno.



**Figura 5.30.- Estimación de la temperatura de fusión en el equilibrio.**



### 5.3.4.- CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN NO ISOTÉRMICA. ACTIVIDAD DEL TALCO.

En este apartado se presentan los resultados que se obtuvieron al aplicar una aproximación no isotérmica al estudio de la cinética de cristalización de nuestros compuestos PP-talco [Alonso, 1996]. Este trabajo se realizó en colaboración con el *Dpto. de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid*, con el cual mantenemos estrechas relaciones. El objetivo principal ha sido encontrar valores de la actividad nucleante del talco, tanto natural, como tratado con los silanos. Asimismo, esta aproximación nos ha permitido estimar un valor promedio de la energía superficial ( $\sigma$ ) del PP en los distintos compuestos con talco, así como el espesor lamelar ( $L$ ). En este sentido, Ouederni [1995] reporta que la fractura del PP debe relacionarse con su espesor lamelar, más que con su tamaño esferulítico.

La base teórica de esta aproximación y el procedimiento DSC llevado a cabo, se han resumido en el Apartado 4.4.4.

En la Tabla 5.11 se recogen los valores de la temperatura del pico de cristalización encontrados en los ensayos.

**Tabla 5.11.-** Temperaturas del pico de cristalización para cada velocidad de enfriamiento.

MUESTRA	5 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	30 °C/min	40 °C/min	80 °C/min
PP	113	110	106	103	100	87
PP2-N	125	121	117	114	112	104
PP5-N	127	123	119	116	114	108
PP10-N	128	125	121	117	114	106
PP20-N	128	125	120	117	114	106
PP40-N	129	125	120	117	115	108
PP2-S	129	125	121	118	116	110
PP5-S	131	126	121	118	115	106
PP10-S	132	129	123	120	116	107
PP20-S	133	129	124	121	119	113
PP40-S	134	130	125	123	121	112

De acuerdo con la expresión (4.12), los puntos experimentales  $\text{Log } q$  vs.  $1/\Delta T_p^2$  ajustan bien a líneas rectas (Figura 5.31).

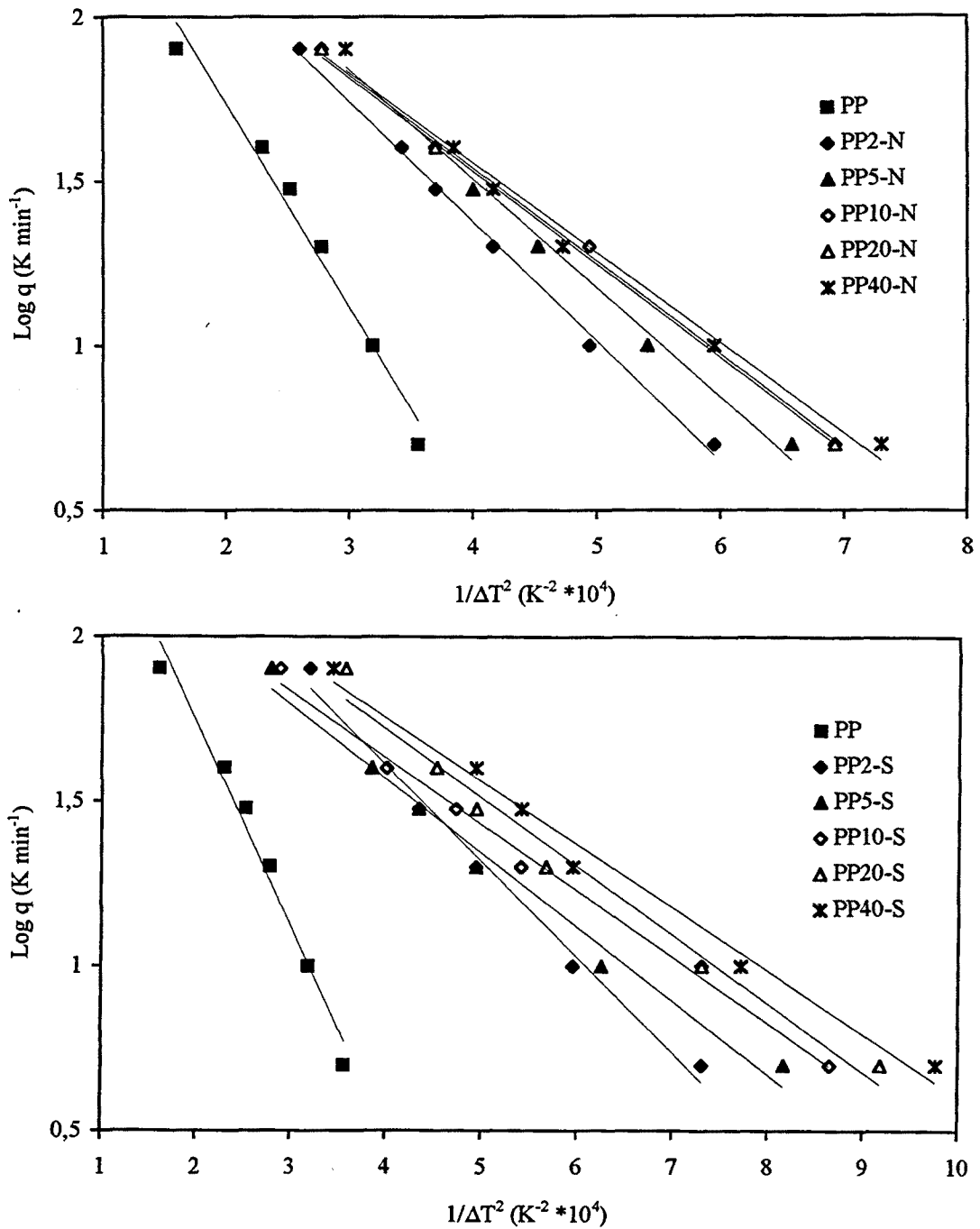


Figura 5.31.- Dependencia experimental de  $\text{Log } q$  vs.  $1/\Delta T_p^2$  para todas las muestras.

De las respectivas pendientes se han obtenido los valores del parámetro  $B$ . El cociente entre el valor ( $B^*$ ) para cada compuesto PP-talco y el del PP ( $B^0$ ) nos proporciona el valor de la actividad de nucleación del talco ( $\theta$ ).

Con los valores de  $B$ , y empleando la expresión (4.13) se han obtenido los valores de la energía superficial ( $\sigma$ ), y a partir de la ecuación (4.9) se encuentra el espesor lamelar ( $L$ ) del PP en cada compuesto cristalizado. Para los cálculos se han empleado los siguientes datos del PP, recogidos de la literatura:

Volumen molar:	$V_m = 28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
Entropía molar:	$\Delta S_m = 24.2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Temperatura de fusión:	$T_m = 439 \text{ K}$
Entalpía de fusión:	$\Delta H_m = 98 \text{ J g}^{-1}$
Temperatura de fusión en el equilibrio:	$T_m^0 = 479 \text{ K}$
Exponente de Avrami:	$n = 3$
Densidad:	$\rho = 0.91 \text{ g cm}^{-3}$

En la Tabla 5.12 se presentan todos los resultados.

**Tabla 5.12.- Resultados de la cinética de cristalización no isotérmica.**

MUESTRA	$(B)$ $K^{-2} * 10^{-4}$	Actividad ( $\theta$ )	Energía superficial ( $\sigma$ ) $J \text{ cm}^{-2} * 10^7$	Espesor lamelar ( $L$ ) $nm$
PP	1.425	1	22.61	6.1
PP2-N	0.839	0.589	18.95	5.1
PP5-N	0.765	0.536	18.37	4.9
PP10-N	0.653	0.458	17.42	4.7
PP20-N	0.654	0.459	17.44	4.7
PP40-N	0.630	0.442	17.22	4.6
PP2-S	0.668	0.469	17.56	4.7
PP5-S	0.515	0.361	16.10	4.3
PP10-S	0.462	0.324	15.53	4.2
PP20-S	0.478	0.336	15.71	4.2
PP40-S	0.441	0.310	15.29	4.1

Como puede observarse, el valor del parámetro de actividad ( $\theta$ ) disminuye rápidamente con la presencia de pequeñas cantidades de talco en el PP, y se mantiene constante a partir de los compuestos PP10. Por tanto, se comprueba la existencia de una concentración límite de partículas de talco en el PP [Rybnikar, 1989], por encima de la cual ya no aumenta su efectividad como agente nucleante. Asimismo, los compuestos de la serie funcionalizada presentan valores de  $\theta$  inferiores a los de la Serie-N, para todas las concentraciones. Esto demuestra un mayor efecto nucleante del talco tratado con los silanos, como ya se había adelantado tras los resultados de la cristalización isotérmica, y lo asumimos a una mayor orientación molecular del PP en la interfase con las partículas tratadas con los silanos.

Los valores calculados de la energía libre superficial ( $\sigma$ ) y el espesor lamelar ( $L$ ) siguen la misma tendencia que el parámetro de actividad ( $\theta$ ), disminuyendo hasta un cierto valor límite. Como es de esperar, una mayor actividad de nucleación resulta en menor energía libre superficial y en menor espesor lamelar. El valor de la energía superficial obtenido para el PP puro ( $\sigma = 22.6 * 10^{-7} J cm^{-2}$ ) concuerda aceptablemente con lo reportado en la literatura ( $18 * 10^{-7} J cm^{-2}$ , [Dobrevá, 1991]).

Por lo tanto, la cristalización del PP en presencia de partículas de talco, no sólo origina una reducción global del tamaño medio esferulítico, sino que también causa una disminución del espesor lamelar, o lo que es lo mismo, un aumento de la densidad de cadenas de unión entre lamelas. En ambos casos, la disminución se frena para una concentración de partículas de aproximadamente el 2-5% en peso.

Como se presentará después, estos resultados nos permiten justificar parte del comportamiento mecánico y de fractura observado en los compuestos PP-talco. En este sentido, ya se apuntó anteriormente que el fallo mecánico del PP ocurre por cedencia intraesferulítica si el tamaño esferulítico no sobrepasa un cierto valor crítico [Friedrich, 1979]. En este sentido, la deformabilidad de las esferulitas depende directamente del espesor lamelar. A igualdad de cristalinidad, cuanto menor es el espesor lamelar, mayor es la densidad de cadenas de unión entre lamelas y, por tanto, mayor será su resistencia a la deformación por fenómenos de deslizamiento entre lamelas (cedencia).

## 5.4.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos con los ensayos de tracción, compresión y flexión, realizados sobre los compuestos PP-talco según los procedimientos descritos en el apartado 4.5.

### 5.4.1.- COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN

El comportamiento de los compuestos PP-talco frente a la tracción se ha estudiado exhaustivamente. Se ha analizado la tendencia que siguen las distintas propiedades según el contenido de talco presente en los compuestos, según su funcionalización, y según la velocidad de deformación impuesta. Los resultados se explican en base a las observaciones morfológicas y microestructurales. Asimismo, se ha comprobado la aplicabilidad de varios de los modelos teóricos y semiempíricos, generalmente empleados para la predicción del módulo elástico y de la resistencia a la tracción de este tipo de materiales compuestos, a nuestro caso (ver el Apartado 2.1).

A modo de recordatorio, las curvas experimentales tensión-deformación nos proporcionan la siguiente información sobre el comportamiento del PP: La primera zona de la curva corresponde al rango de deformación elástica, y la pendiente de esta zona lineal nos proporciona el valor del módulo elástico ( $E$ , módulo de Young) del material. Tras superar su límite elástico, el material comienza a deformarse plásticamente; en esta zona, el valor de la tensión alcanza un máximo, denominado límite de fluencia (comienza el flujo plástico o cedencia). Este valor de la tensión ( $\sigma$ ) es el empleado generalmente para caracterizar la resistencia a la tracción del PP. A partir de este punto, domina exclusivamente la deformación plástica del material, el cual se estrangula para compensar la deformación longitudinal (se forma un cuello en la probeta); por tanto, los valores de la fuerza y de la tensión ingenieril disminuyen. Posteriormente, el cuello de estrangulación se propaga a lo largo de la longitud remanente de la probeta, a un nivel de fuerza constante. En general, la rotura sobreviene cuando se sobrepasa una deformación crítica.

El anterior esquema de deformación se ve alterado por las condiciones de  $T^a$  o velocidad del ensayo, así como por la presencia de partículas de talco. En la Figura

5.32 se muestra una curva experimental de tracción para cada compuesto.

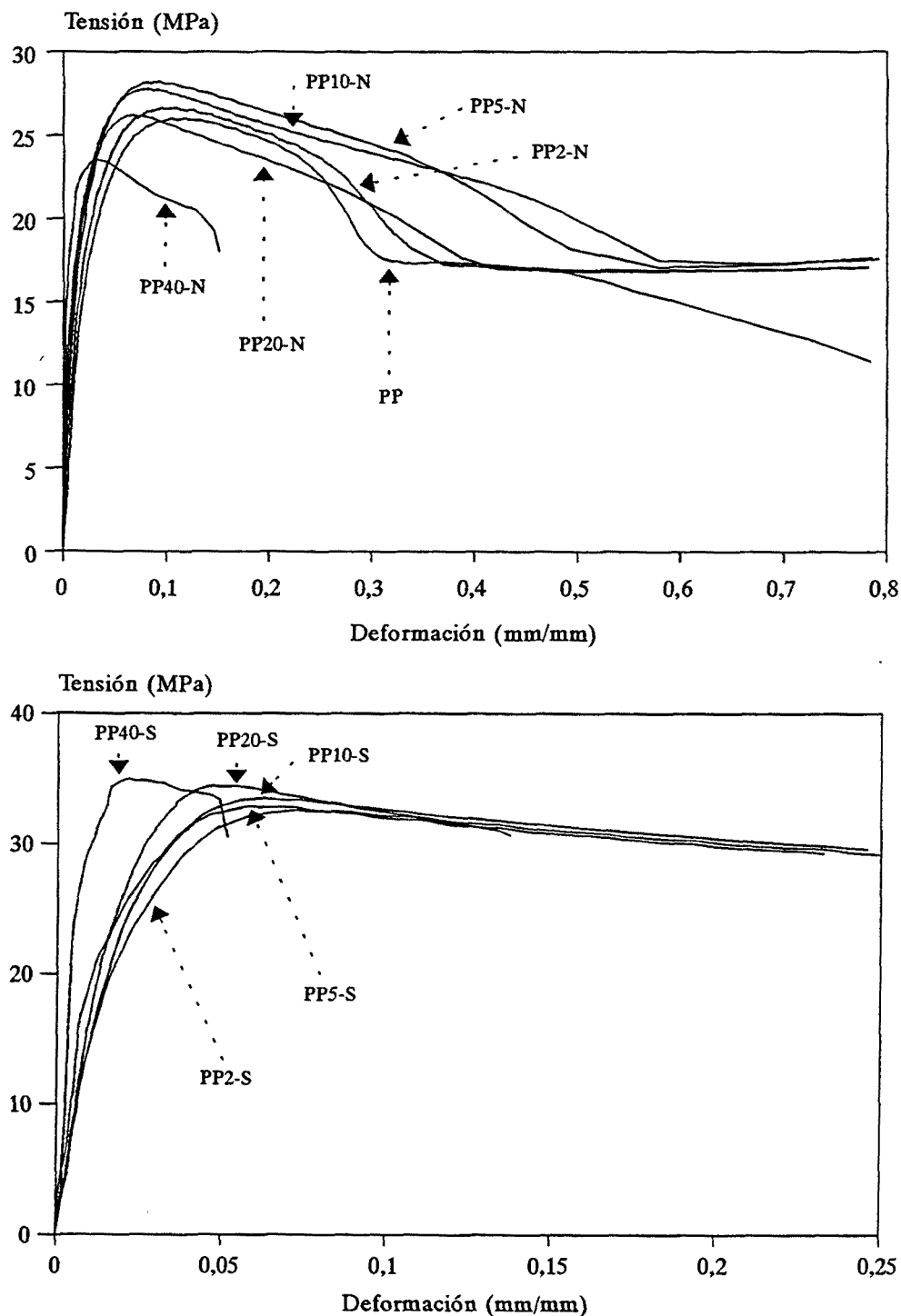


Figura 5.32.- Curvas tensión-deformación a 10 mm/min; a) PP y Serie-N; b) Serie-S.



Una visión conjunta de las curvas de la Figura 5.23 nos indica que, globalmente, la rigidez y la resistencia de los compuestos aumentan con el contenido de talco, y también con su funcionalización; tal como era de esperar. Los resultados completos se detallan a continuación.

#### 5.4.1.1.- MÓDULO ELÁSTICO

Los valores del módulo elástico encontrados para cada compuesto se presentan en la Tabla 5.13.

**Tabla 5.13.-** Valores del módulo elástico, obtenidos tras los ensayos de tracción a la velocidad de separación de mordazas que se indica.

MUESTRA	Módulo de Young, E (GPa)					
	1 mm/min	5 mm/min	10 mm/min	50 mm/min	100 mm/min	500 mm/min
PP	0.901	0.960	1.025	1.085	1.178	1.373
PP2-N	0.980	1.099	1.207	1.460	1.610	1.764
PP5-N	1.164	1.216	1.231	1.552	1.696	1.865
PP10-N	1.348	1.458	1.547	1.759	1.881	2.236
PP20-N	1.743	1.851	1.960	2.232	2.395	2.545
PP40-N	2.480	2.710	2.890	2.991	3.118	3.468
PP2-S	1.014	1.113	1.252	1.484	1.656	1.826
PP5-S	1.156	1.256	1.333	1.668	1.783	1.881
PP10-S	1.447	1.532	1.680	1.878	1.965	2.276
PP20-S	1.867	2.027	2.112	2.319	2.418	2.608
PP40-S	2.631	2.804	2.898	3.108	3.279	3.595

Como se espera de la mayor rigidez del talco, el módulo elástico del compuesto se incrementa, más o menos linealmente, con el contenido de mineral [Riley, 1990], resultando valores más altos en los compuestos con el talco funcionalizado, a igualdad de concentración de partículas.

La explicación para la mayor rigidez encontrada en los compuestos de la Serie-S puede basarse en la actuación del agente de acoplamiento sobre la superficie de las partículas

de talco. En general, el tratamiento superficial del talco con silanos debe conducir a una interfase partícula-matriz más rígida. Vollenberg [1989] habla de la posibilidad de que la fracción de matriz inmovilizada sobre la superficie de partículas tratadas con agentes de acoplamiento presente una rigidez superior al resto, o bien que aumente el espesor de dicha zona inmovilizada. En este sentido, una mayor orientación molecular, promovida por los silanos [Alonso, 1996], conduciría a incrementar la rigidez de esta zona inmovilizada, y con ella la del compuesto. Asimismo, una mejora de la dispersión de las partículas, de su grado de humedecimiento y del grado de adhesión partícula-matriz contribuyen a incrementar la rigidez.

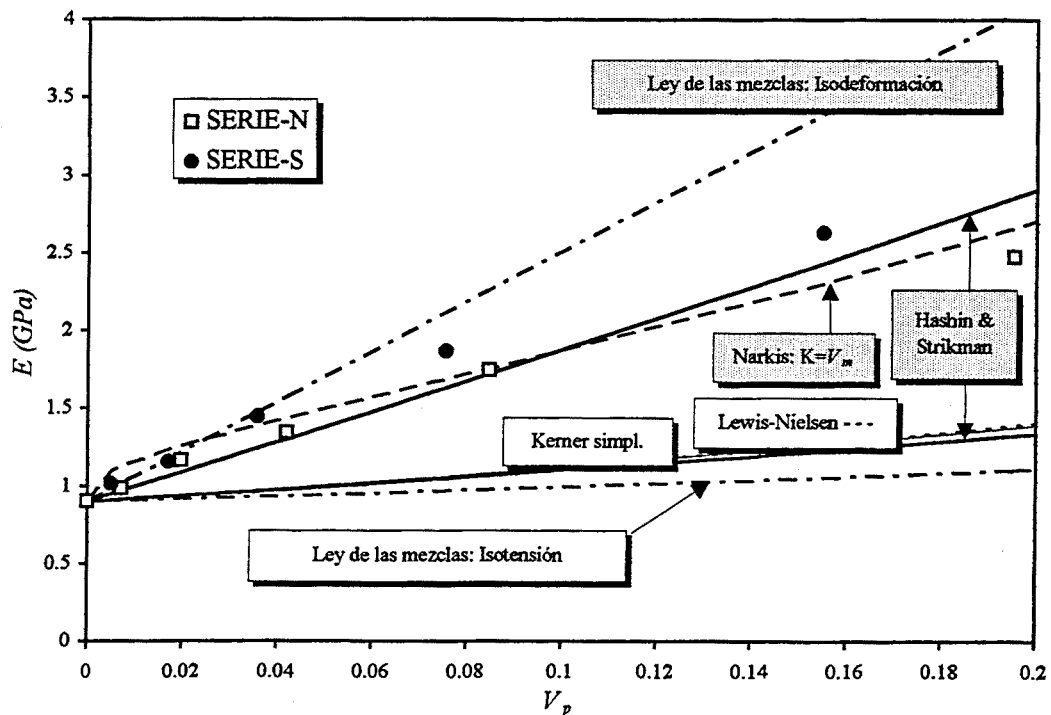
Es importante notar que el paso desde PP hasta PP2 produce un "salto" importante en el valor del módulo. Este aumento brusco de la rigidez ya no se observa en el resto de compuestos de ambas series, y se pone de manifiesto, sobre todo, en los valores obtenidos a las mayores velocidades de ensayo (ver Tabla 5.13). La explicación puede basarse en el carácter nucleante del talco. Como se ha visto, son suficientes estas pequeñas cantidades de mineral para conseguir una gran actividad de nucleación en el PP; y con ello se logra disminuir, al máximo, el tamaño de sus entidades cristalinas. Esta reducción brusca se suele relacionar con una mayor rigidez y resistencia [Xavier, 1991]. Por lo tanto, a la hora de aplicar o construir modelos de comportamiento mecánico a compuestos de PP, se deberán asignar diferentes propiedades mecánicas a la matriz, según esté o no nucleada.

Diversos investigadores [Riley, 1990; Vollenberg, 1989; Jancar, 1989-a, 1989-b y 1994] trabajando sobre PP cargado con partículas esféricas, como  $\text{CaCO}_3$  o microsferas de vidrio, reportan una buena concordancia entre los valores experimentales del módulo elástico y los que predicen los modelos clásicos (Kerner-Nielsen, etc). Sin embargo, cuando se emplean como carga partículas anisotrópicas [Jancar, 1989-a y 1989-b] estos modelos no suelen cumplirse, y los resultados experimentales parecen acercarse más a los que predicen los modelos para compuestos con fibra corta, debido a la orientación que sufren las partículas en el proceso de moldeo. Numerosos factores afectan a la rigidez de los plásticos cargados con partículas (forma, tamaño y rigidez de las partículas, grado de adhesión, etc) y en el caso particular de los compuestos PP-talco existen varios factores que introducen incertidumbre en la predicción de sus propiedades elásticas; por una parte, el módulo elástico del talco no está bien establecido (hemos encontrado en la literatura un intervalo 17-35 *GPa*), y por otra, la relación de tamaño de sus partículas (*aspect ratio*) es muy dispersa y difícil de determinar porque depende de las condiciones del procesado. Además, el carácter nucleante de las partículas de talco sobre el PP afecta a la morfología cristalina resultante de la matriz y, en consecuencia, a sus propiedades.

A la vista de estas consideraciones, el valor del módulo elástico que predicen los modelos clásicos resultará bastante aproximado para los compuestos PP-talco.

Se han comparado las tendencias que siguen nuestros valores experimentales del módulo frente a la fracción en volumen de talco, con las que predicen los principales modelos (descritos en el Apartado 2.1). A continuación se discuten los resultados:

Por lo que respecta a los modelos para partículas esféricas (Apartado 2.1.1.1), parecen no aplicables los que consideran condiciones de isotensión. Según se observa en la Figura 5.33, la tendencia creciente de nuestros valores experimentales es mucho más pronunciada que la que predicen los límites inferiores de la ley de las mezclas (ecuación 2.3) y de Hashin-Strikman (ecuaciones 2.6 y 2.7), así como las ecuaciones de Kerner (ecuación 2.10) y de Lewis-Nielsen (ecuación 2.14), aplicadas a nuestro sistema.

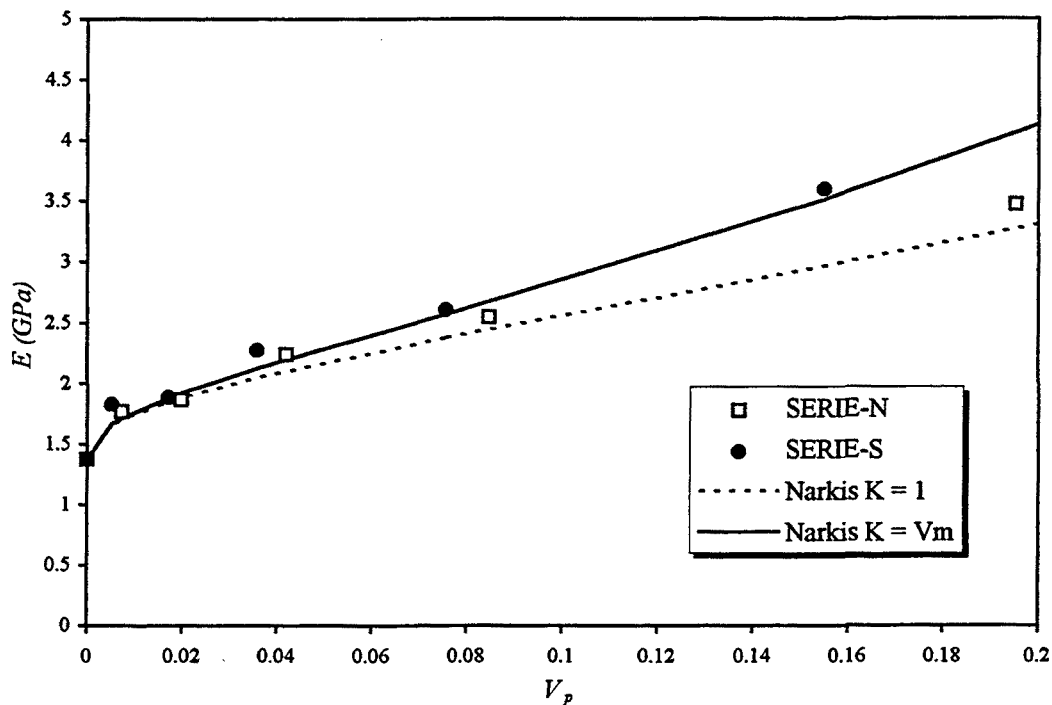


**Figura 5.33.-** Módulo elástico de los compuestos vs. fracción en volumen de partículas. Comparación de los valores experimentales con las tendencias que predicen los modelos para partículas esféricas.  $v = 1 \text{ mm/min}$ ;  $E_{PP} = 0.900 \text{ GPa}$ ;  $E_{\text{talco}} = 17 \text{ GPa}$ ;  $v_{PP} = 0.42$ ;  $v_{\text{talco}} = 0.22$ ;  $\psi$  (Lewis-Nielsen): ecuación 2.15.

Por el contrario, se encuentra una mayor proximidad con los valores que se obtienen al considerar condiciones de isodeformación, como es el límite superior de la ley de las mezclas (ecuación 2.2) y especialmente el de Hashin-Strikman (ecuaciones 2.4 y 2.5). Incluso el modelo semiempírico de Narkis (ecuación 2.17) parece aplicable, y hemos encontrado que el valor del parámetro K (en principio independiente de  $V_p$ ) parece coincidir con el valor de la fracción volumétrica de PP ( $V_m = 1 - V_p$ ), por lo que la expresión (2.17), para nuestros compuestos, podría escribirse como:

$$E_c = \frac{E_m}{V_m (1 - V_p^{1/3})} \quad (5.1)$$

Este modelo describe el "salto" inicial del valor del módulo al pasar de PP a PP2, por lo que parece adecuado para predecir la tendencia de los módulos a las mayores velocidades de estiramiento. En la Figura 5.34 se muestran estos valores para la velocidad de 500 mm/min. En ella se aprecia una buena concordancia entre los módulos experimentales y los obtenidos con el modelo de Narkis.

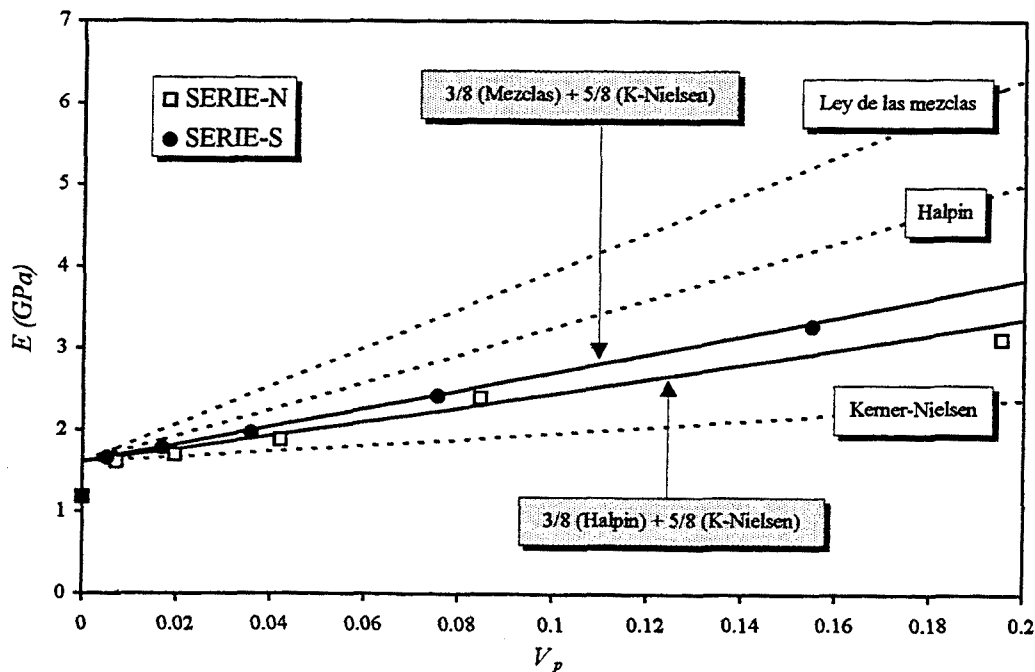


**Figura 5.34.-** Módulo elástico vs. fracción en volumen de partículas. Comparación de los valores experimentales con el modelo de Narkis.  $v = 500 \text{ mm/min}$ ;  $E_{PP} = 1.373 \text{ GPa}$ .

Los modelos aplicables a compuestos con fibra corta (Apartado 2.1.1.2) se han mostrado muy acertados para describir la tendencia del módulo en nuestros compuestos PP-talco, en particular si se asigna a la matriz un valor  $E_m$  superior al que se encuentra experimentalmente para el PP. Hemos utilizado el valor correspondiente al compuesto PP2-N, pues nos parece más correcto emplear como  $E_m$  el módulo de un PP nucleado que el experimental del PP sin talco, ya que estos modelos no consideran las posibles alteraciones de las propiedades de la matriz por la presencia de una segunda fase.

En la Figura 5.35 se muestran dos aplicaciones de la aproximación de Tsai (ecuación 2.26:  $E_c = 3/8E_f + 5/8E_l$ ) a nuestros compuestos. Como límite inferior ( $E_l$ ) se ha empleado la expresión de Kerner-Nielsen (ecuación 2.24), y como límite superior ( $E_f$ ) el de la ley de las mezclas, por un lado, y la expresión de Halpin (ecuación 2.27), por otro.

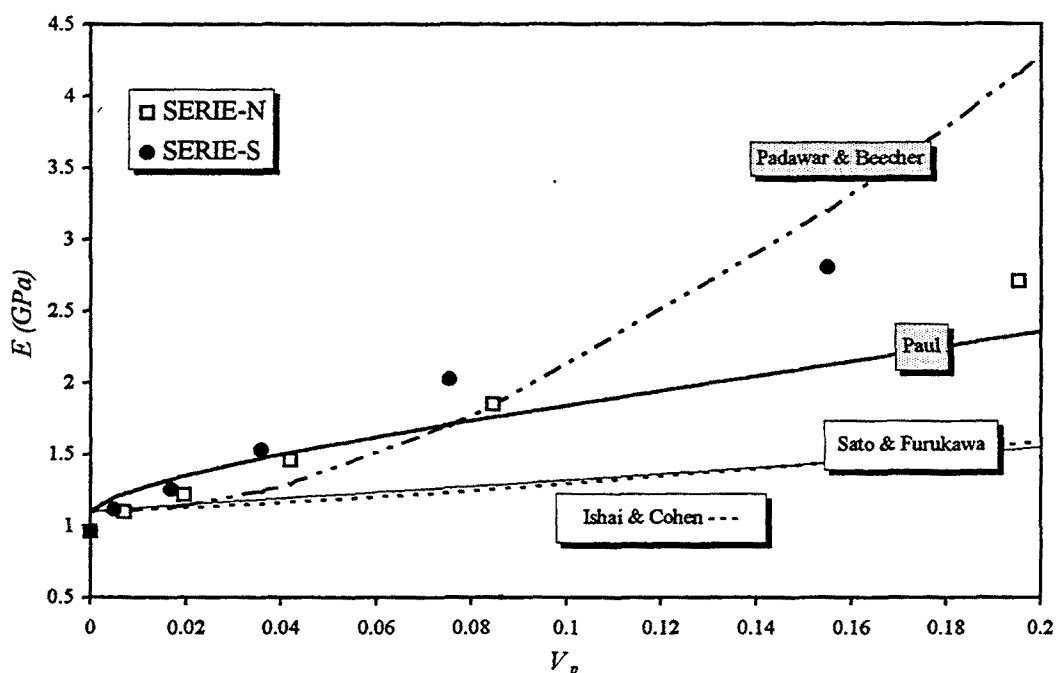
En general, se obtienen muy buenas concordancias para ambos casos, dependiendo la exactitud del valor del módulo elástico del talco que se considere.



**Figura 5.35.- Módulo elástico vs. fracción en volumen de partículas.**

Comparación de los valores experimentales con los modelos para compuestos con fibras.  
 $v = 100 \text{ mm/min}$ ;  $E_{PP} = 1.61 \text{ GPa}$ ;  $E_{\text{talco}} = 25 \text{ GPa}$ ;  $v_{PP} = 0.42$ ;  $v_{\text{talco}} = 0.22$ ;  $A$  (Halpin) = 30.

Por lo que respecta a los modelos para compuestos con partículas anisotrópicas (Apartado 2.1.1.3), no se han mostrado tan adecuados como los anteriores para fibra corta. Los que más se aproximan, en nuestro caso, son el de Paul (ecuación 2.28) para inclusiones cúbicas y el de Padawar-Beecher (ecuación 2.30) para partículas laminares. Tampoco se ha obtenido una similitud aceptable con los valores que predice el modelo de Sato-Furukawa (ecuación 2.38) para el caso de adhesión perfecta. En la Figura 5.36 puede observarse la comparación de todos estos modelos con los valores experimentales.



**Figura 5.36.- Módulo elástico vs. fracción en volumen de partículas.**  
Comparación de los valores experimentales con los modelos para compuestos con partículas anisotrópicas.  $v = 5 \text{ mm/min}$ ;  $E_{PP} = 1.099 \text{ GPa}$ ;  $E_{talco} = 35 \text{ GPa}$ ;  $AR = 35$  (P-Beequer);  $T = 0$  (S-Furukawa).

De todo este análisis se deduce que la aproximación de Tsai (ecuación 2.26) para los compuestos con fibra es la que mejor describe el valor del módulo elástico de nuestros compuestos PP-talco. La elevada esbeltez de las partículas empleadas como carga, y su alto nivel de orientación en las probetas, son los responsables de este comportamiento. En sus trabajos sobre compuestos de PP con partículas laminares de  $Mg(OH)_2$  Jancar [1989-a, 1989-b y 1994] también aplica la aproximación de Tsai para predecir el valor del módulo elástico (ecuación 2.33).

Se ha encontrado que la rigidez de los compuestos PP-talco aumenta de forma logarítmica con la velocidad de deformación impuesta, tal como se observa en la Figura 5.37. Este comportamiento es típico de los materiales plásticos, y surge debido a su naturaleza viscoelástica.

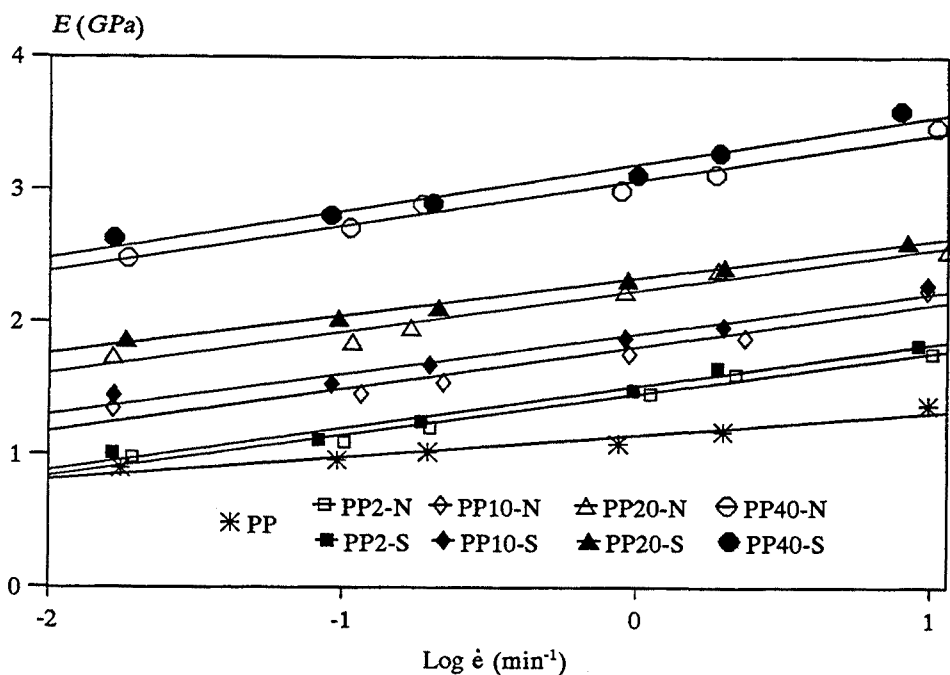


Figura 5.37.- Variación del módulo elástico con la velocidad de deformación.

#### 5.4.1.2.- RESISTENCIA A LA TRACCIÓN

Los valores de resistencia a la tracción ( $\sigma_f$ ), obtenidos como la tensión en el límite de fluencia (ecuación 4.18), se presentan en la Tabla 5.14. Se observa lo siguiente:

Por una parte, existe un aumento muy acusado al pasar del PP a los compuestos PP2. De nuevo, este incremento debe relacionarse con la fina morfología cristalina que presenta la matriz en estos compuestos nucleados (menor tamaño esferulítico y menor espesor lamelar). Esta brusca disminución de los tamaños cristalinos conduce a mayor resistencia a la deformación en el PP [Xavier, 1991]. Como se ha observado, esta reducción de tamaños se estabiliza rápidamente para bajos contenidos de talco; y por ello, mayores concentraciones no deben conducir a una mayor resistencia de la matriz.

Por otra parte, a partir de los compuestos PP2, se observan tendencias opuestas en los valores de la resistencia frente a la concentración de talco, según se trate de los compuestos de la Serie-N o de la Serie-S. La resistencia de los primeros disminuye, y el compuesto PP40-N presenta, incluso, valores inferiores a los que se obtienen para el PP sin talco. Por su parte, la resistencia de los compuestos con el talco funcionalizado crece con el contenido de partículas.

Tabla 5.14.- Valores de la resistencia a la tracción para la velocidad de separación de mordazas que se indica.

MUESTRA	Resistencia a la tracción, $\sigma$ , (MPa)					
	1 mm/min	5 mm/min	10 mm/min	50 mm/min	100 mm/min	500 mm/min
PP	26.02	28.58	30.40	31.81	33.38	35.59
PP2-N	28.46	31.47	33.07	35.34	36.34	38.37
PP5-N	29.41	31.61	33.24	35.37	36.05	37.96
PP10-N	28.51	31.06	32.15	34.74	35.44	37.57
PP20-N	27.25	29.72	30.50	32.75	33.14	35.92
PP40-N	24.30	25.41	26.48	27.98	28.51	30.34
PP2-S	29.92	32.78	33.72	35.83	36.97	38.35
PP5-S	30.04	32.44	33.38	35.92	36.89	38.15
PP10-S	30.84	33.21	33.96	36.26	37.04	38.66
PP20-S	31.88	34.40	35.61	37.79	38.69	40.53
PP40-S	32.41	35.59	36.77	39.39	40.75	41.50

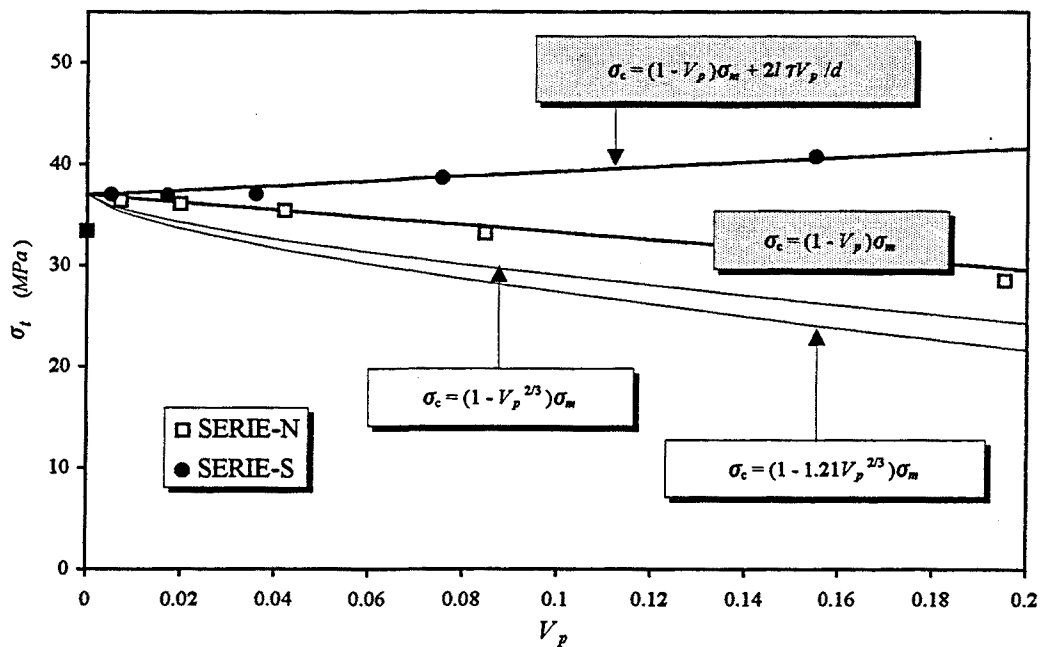
En general, al incrementar la concentración de talco estamos disminuyendo la sección transversal efectiva de material que soporta el esfuerzo tensil, pues se admite que si no se realiza un tratamiento específico para mejorarla, la adhesión interfacial es pobre, y apenas hay transmisión eficaz de tensiones entre la matriz de PP y las partículas de talco. En estas condiciones se pueden propagar los defectos existentes por la superficie de las partículas, y la deformación de la matriz por estas zonas conducirá al despegue de las partículas (en inglés "*debonding*") a bajos niveles de esfuerzo. Este mecanismo hace decrecer la resistencia a la tracción del material y explica, por tanto, los resultados obtenidos para los compuestos de la Serie-N.



Cuando se logra aumentar el grado de adhesión interfacial entre la matriz de PP y las partículas de talco, la deformación de la matriz se frena en estas zonas, incrementándose de nuevo la tensión hasta que se produce el fallo de la zona interfacial o de la partícula. Una clara evidencia de transmisión eficaz de tensiones entre el PP y las partículas de talco, y por tanto de buena adhesión interfacial, es el incremento de la tensión en el límite de fluencia de los compuestos de la Serie-S con la concentración de partículas.

Estos resultados demuestran la eficacia de la modificación superficial del talco con los silanos, para mejorar la interfase partícula-matriz en los compuestos PP-talco [Velasco, 1996-b].

Se han comparado los valores experimentales de la resistencia con los que predicen los modelos para materiales compuestos con fibra (Apartado 2.1.2). En la Figura 5.38 se muestran estos resultados comparativamente.



**Figura 5.38.- Resistencia a la tracción vs. fracción en volumen de partículas.**  
 $v = 100 \text{ mm/min}$ ;  $\sigma_m = 36.97 \text{ MPa}$ .

La tendencia decreciente que se observa en la Serie-N concuerda bien con la que se obtiene mediante la ecuación (2.44), que corresponde al modelo para fibra corta, suponiendo  $l < l_c$  y adhesión interfacial nula ( $\tau \rightarrow 0$ ) entre polímero y carga.

Por el contrario, el ajuste de los valores crecientes de la Serie-S, a este modelo, debe hacerse empleando la ecuación (2.43), es decir, considerando el término  $(2V_p\tau/d)$  para no despreciar la adhesión interfacial. En nuestros compuestos, al tratarse de partículas laminares orientadas, la relación longitud a diámetro de fibra ( $l/d$ ) se sustituye por la relación equivalente, diámetro medio de partícula frente al espesor ( $D/e$ ).

Empleando el valor  $D/e = 30$ , el mejor ajuste nos conduce a un valor de la tensión de cizalla interfacial ( $\tau$ ) de 1 MPa. Este valor resulta ligeramente inferior a los que se reportan en la literatura [Elmendorp, 1995] para fibras de vidrio tratadas con silanos en compuestos de PP sin transcristalinidad ( $\tau = 2.4 - 3.9$  MPa), obtenidos experimentalmente mediante ensayos específicos de despegue. Sin embargo, es del mismo orden, y demuestra que el tratamiento del talco con los silanos produce un aumento considerable de la resistencia a la cizalla interfacial entre el PP y las partículas, lo que contribuye a reforzar la resistencia a la tracción de los compuestos PP-talco.

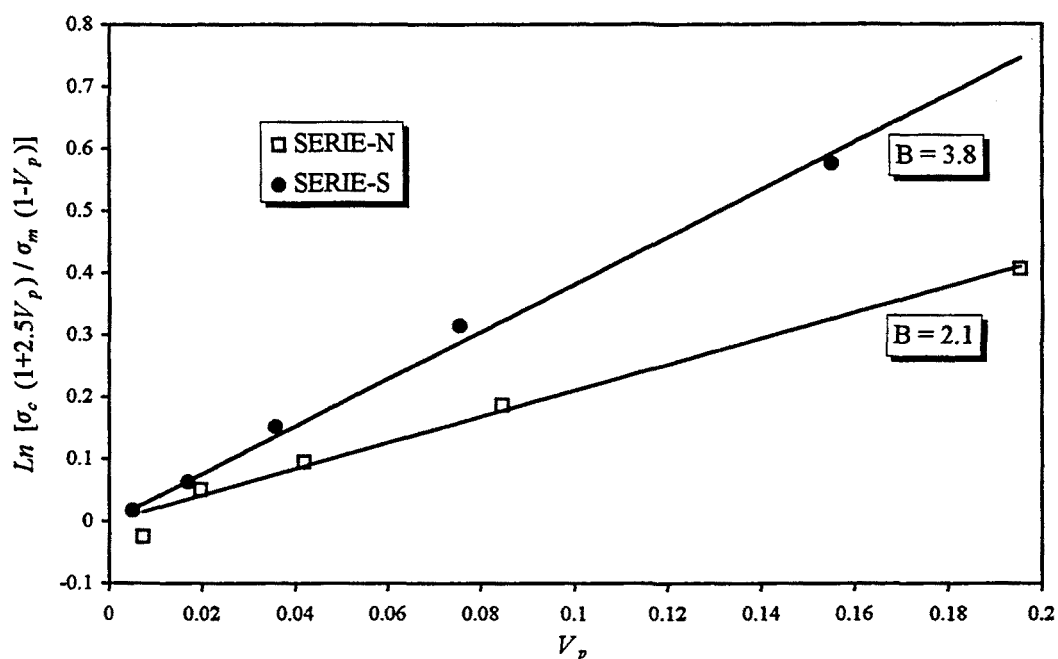
La expresión de Nicolais-Narkis (ecuación 2.45) y su modificación realizada por Jancar (ecuación 2.46), no conducen a buenos resultados en nuestro caso.

Los resultados experimentales también se han ajustado a dos modelos semiempíricos que consideran el efecto de la adhesión interfacial en la resistencia de los compuestos con partículas:

Por una parte, el modelo de Jancar para fuerte adhesión (ecuación 2.47), el cual considera la ductilidad del compuesto a través de un parámetro ( $F$ ) relacionable con el tamaño de las microzonas deformadas plásticamente ( $c$ ) alrededor de las partículas. Este modelo explica bien los valores de resistencia para compuestos PP-CaCO<sub>3</sub> con fuerte adhesión partícula-matriz [Jancar, 1995], pero sólo ha resultado válido cualitativamente en nuestros compuestos de la Serie-S, pues predice una tendencia creciente de la resistencia con la concentración de partículas. Sin embargo, el límite superior constante  $\sigma_{yc} = 1.33\sigma_{ym}$  que predice el modelo no coincide con nuestros resultados, los cuales parecen estabilizarse para  $\sigma_{yc} = 1.1\sigma_{ym}$ . Los valores del parámetro  $F(c)$  que se obtienen del ajuste decrecen al aumentar  $V_p$  indicando, por tanto, una reducción del tamaño de las microzonas que se deforman plásticamente alrededor de las partículas. Esta reducción es importante a la hora de caracterizar la fractura de estos materiales, pues se traducirá en una menor zona de deformación plástica por delante de la punta de la grieta.

Por otra parte, el ajuste de los valores experimentales con el modelo de Pukánszky

(ecuación 2.49) ha proporcionado buenos resultados. Como predice el modelo, la representación de  $\text{Ln}[\sigma_c(1+2.5V_p)/\sigma_m(1-V_p)]$  frente a  $V_p$  conduce a líneas rectas en las dos series de compuestos PP-talco (Figura 5.39).



**Figura 5.39.-** Linealidad de la resistencia a la tracción según el modelo de Pukánszky.  
 $v = 1 \text{ mm/min}$ ;  $\sigma_m = 29.92 \text{ MPa}$ .

Las respectivas pendientes nos dan el valor del parámetro  $B$ . Puede observarse que para la Serie-S es casi el doble que para la Serie-N. Considerando la relación (2.50), esta diferencia debe indicar un mayor espesor de la interfase partícula-matriz, una interfase más resistente, o una combinación de ambos efectos, en los compuestos de la Serie-S respecto a los de la serie-N.

Al igual que sucede con los valores del módulo elástico, la tensión en el punto de fluencia también se incrementa de forma logarítmica con la velocidad de deformación impuesta en el ensayo, evidenciando la naturaleza viscoelástica del polipropileno. En la Figura 5.40 puede observarse la dependencia de esta propiedad con la velocidad.

Como se indica en el Apartado 4.5.1 de esta memoria, de los ensayos de tracción también se han obtenido los valores del alargamiento y de la energía en el punto de fluencia.

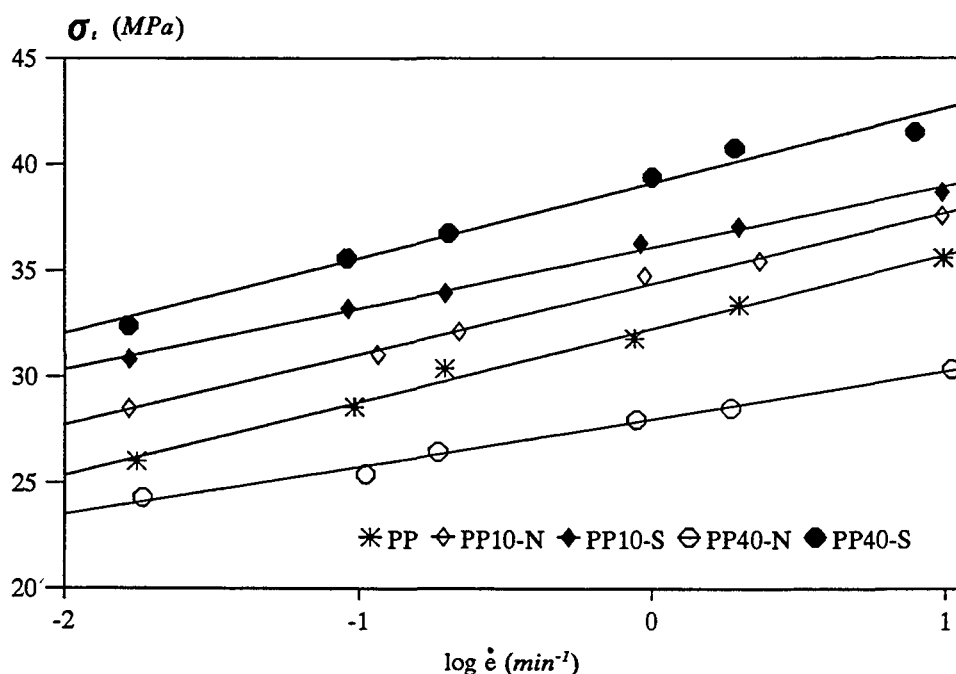


Figura 5.40.- Variación de la resistencia a la tracción con la velocidad de deformación.

Se encuentra que el alargamiento en el límite de fluencia ( $e_f$ ) disminuye con el contenido de talco en las dos series de compuestos, pero más en la Serie-S. La presencia de partículas de talco restringe la deformación de la matriz y, en este sentido, el talco funcionalizado actúa más eficazmente. Esta menor deformabilidad es coherente con una mayor adhesión interfacial. Asimismo, la disminución inicial del alargamiento que se observa al pasar de PP a PP2-N y, especialmente, a PP2-S, debe relacionarse con la mayor resistencia a la deformación que evidencia la matriz de estos compuestos nucleados. En la Tabla 5.15 se recogen los resultados.

Se han comparado los valores experimentales con el sencillo modelo de Nielsen [1972] para la deformación hasta fluencia de compuestos cargados con partículas:

$$e_{yc} = e_{ym} (1 - V_p^{1/3}) \quad (5.2)$$

Como se puede ver en la Figura 5.41, este modelo ha resultado útil para los compuestos de la Serie-N, si se emplea como valor de la matriz el del PP. En este caso, el modelo predice incluso la diferencia de deformación entre el PP y el PP2-N; sin embargo, no tiene en cuenta la influencia del grado de adhesión partícula-matriz.

Tabla 5.15.- Valores del alargamiento en el límite de fluencia.

MUESTRA	Alargamiento en el límite de fluencia, $e_t$ (%)					
	1 mm/min	5 mm/min	10 mm/min	50 mm/min	100 mm/min	500 mm/min
PP	10.02	10.66	10.59	9.79	10.03	9.09
PP2-N	8.65	8.59	8.87	8.37	8.10	7.47
PP5-N	7.38	8.30	7.73	8.13	7.66	6.94
PP10-N	6.26	6.38	6.94	6.50	6.68	5.91
PP20-N	5.74	5.35	5.56	5.54	5.47	4.58
PP40-N	3.62	3.40	3.14	3.92	3.66	3.00
PP2-S	7.20	6.99	7.17	6.91	6.66	6.16
PP5-S	7.18	6.90	6.60	6.27	6.43	6.15
PP10-S	5.87	5.61	5.89	6.05	5.75	5.11
PP20-S	4.32	4.45	4.54	4.18	4.04	3.91
PP40-S	3.06	3.13	2.91	2.91	2.81	2.52

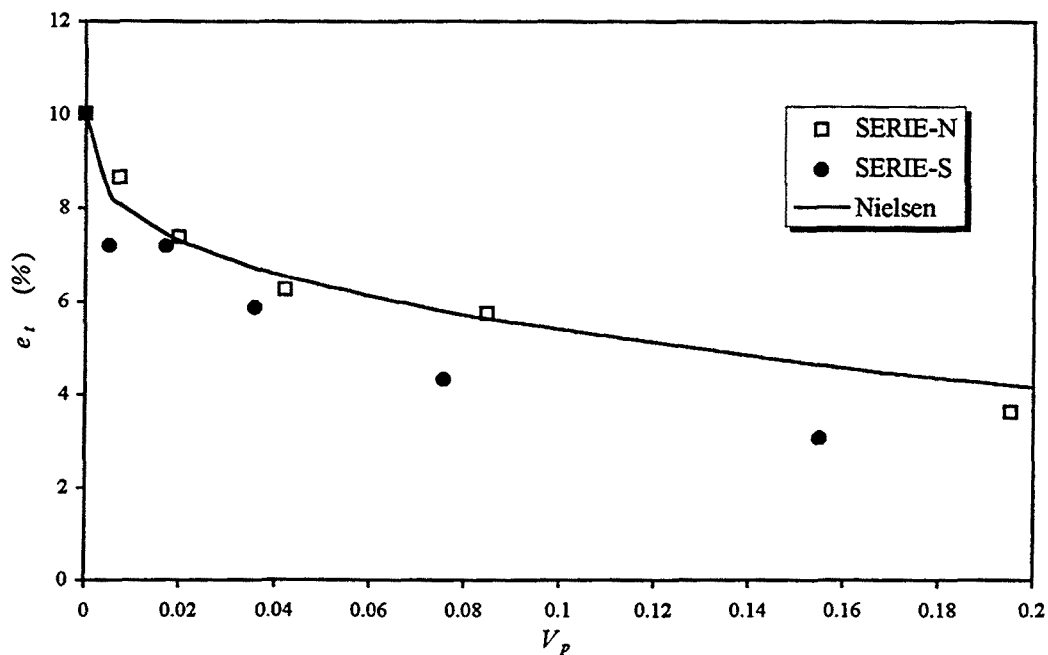


Figura 5.41.- Alargamiento hasta fluencia vs. fracción en volumen de talco.  $v = 1$  mm/min. Comparación con el modelo de Nielsen.

Los valores de la energía en el límite de fluencia (Tabla 5.16) muestran una tendencia similar a los del alargamiento, aunque algo modificada. La energía absorbida se obtiene como el área bajo la curva fuerza-desplazamiento, y por tanto se puede considerar como una doble función del alargamiento y de la resistencia del material. Globalmente, los compuestos de la Serie-N se deforman más, pero su resistencia es menor que los de la Serie-S, los cuales evidencian menor deformación. Como resultado se obtiene una mayor absorción de energía (tenacidad) en los compuestos de la Serie-N con bajos contenidos de talco; sin embargo, las diferencias entre los compuestos de ambas series se van acortando a medida que se incrementa el contenido de mineral, encontrándose incluso que la energía absorbida por el compuesto PP40-S es mayor que la del PP40-N.

**Tabla 5.16.-** Valores de la energía en el límite de fluencia, para la velocidad de separación de mordazas que se indica.

MUESTRA	Energía en el límite de fluencia, $U_f$ (J)					
	1 mm/min	5 mm/min	10 mm/min	50 mm/min	100 mm/min	500 mm/min
PP	5.10	6.18	6.33	6.18	6.57	6.42
PP2-N	4.89	5.26	5.72	5.81	5.81	5.83
PP5-N	4.21	5.19	4.89	5.59	5.40	5.32
PP10-N	3.52	3.89	4.34	4.42	4.74	4.48
PP20-N	3.13	3.14	3.32	3.76	3.78	3.32
PP40-N	1.78	2.05	1.79	2.15	2.15	2.20
PP2-S	4.21	4.36	4.49	4.70	4.67	4.53
PP5-S	4.01	4.28	4.11	4.25	4.51	4.80
PP10-S	3.43	3.53	3.79	4.04	3.87	3.87
PP20-S	2.69	2.91	3.04	2.90	2.99	3.15
PP40-S	1.88	2.20	2.04	2.27	2.25	2.15

En cuanto a la influencia de la velocidad de deformación, globalmente se encuentra que los valores del alargamiento disminuyen ligeramente al aumentar la velocidad, ya que se dificulta la relajación del material; mientras que la energía absorbida se incrementa, también ligeramente, como consecuencia de la mayor resistencia del material.

### 5.4.2.- COMPORTAMIENTO A COMPRESIÓN

El comportamiento de los compuestos a compresión se ha estudiado utilizando dos geometrías de mordazas diferentes, tal como se describe en el Apartado 4.5.2. Los ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de movimiento del bastidor de 1 mm/min.

En la Figura 5.42 se muestran algunas curvas típicas tensión-deformación registradas durante los ensayos de compresión. Al igual que en tracción, se considera el límite de fluencia como el punto representativo para caracterizar la resistencia a la compresión de los compuestos PP-talco.

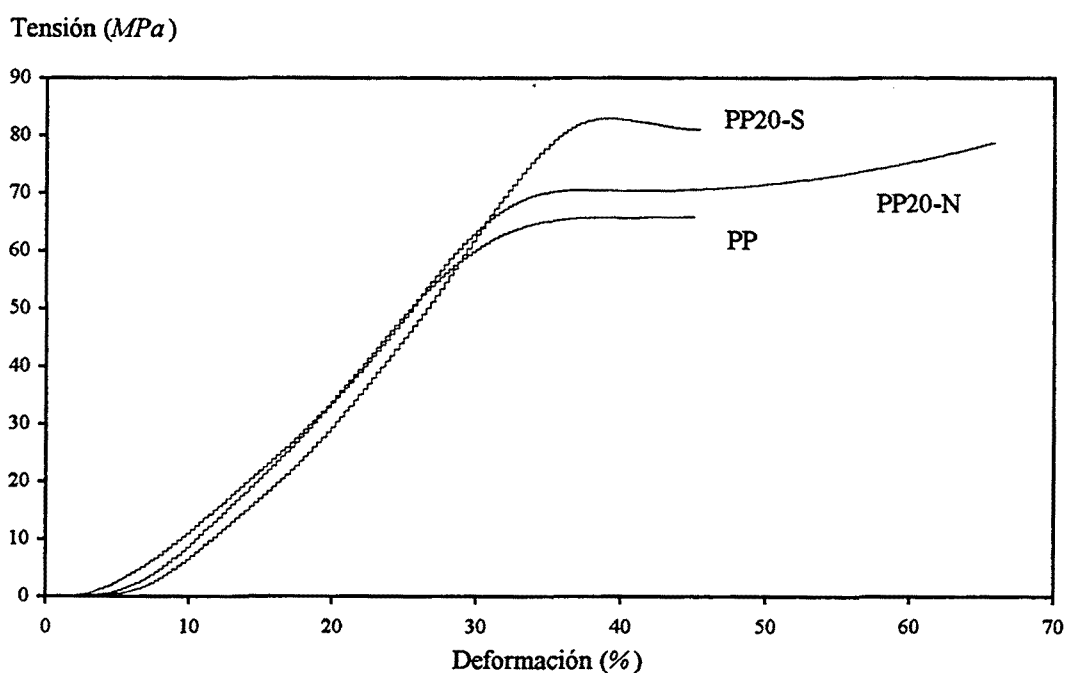


Figura 5.42.- Curvas tensión-deformación de compresión.  $v = 1 \text{ mm/min}$ .  $h = 6.4 \text{ mm}$ .

El único mecanismo por el que se deforman plásticamente los materiales sometidos a esfuerzos de compresión es la cedencia por cizalladura. Si bien este mecanismo también es el que domina en la deformación del PP por tracción, bajo compresión el material no puede compensar la deformación generando volumen interno (microvacíos, despegue de partículas, etc) ni formando un cuello de estricción, como ocurre en tracción. Bajo compresión, las bandas de cizalladura interaccionan entre sí, ocasionando un progresivo endurecimiento del material una vez superado el límite de fluencia.

En la Tabla 5.17 se recogen los resultados experimentales de los ensayos de compresión. Estos valores se han representado en función de la fracción volumétrica de partículas y se muestran en las Figuras 5.43 y 5.44.

**Tabla 5.17.-** Valores de tensión y deformación en el límite de fluencia, por compresión.

MUESTRA	$h = 5 \text{ mm}$ $\dot{\epsilon} = 0.2 \text{ min}^{-1}$		$h = 6.4 \text{ mm}$ $\dot{\epsilon} = 0.156 \text{ min}^{-1}$	
	$\sigma_c \text{ (MPa)}$	$e_c \text{ (\%)}$	$\sigma_c \text{ (MPa)}$	$e_c \text{ (\%)}$
PP	64.83	23.7	65.96	33.8
PP2-N	67.62	19.6	69.23	33.2
PP5-N	66.67	18.8	70.85	32.8
PP10-N	71.53	21.1	72.74	32.6
PP20-N	64.50	23.4	70.77	31.2
PP40-N	62.26	20.1	64.23	30.1
PP2-S	74.42	22.9	75.19	33.6
PP5-S	75.10	22.3	76.92	34.1
PP10-S	76.72	22.9	80.71	34.0
PP20-S	76.37	22.8	83.35	32.1
PP40-S	79.97	21.7	85.46	31.4

$h$  = anchura de las mordazas;  $\dot{\epsilon}$  = velocidad de deformación.

Las mordazas de anchura 6.4 mm aseguran condiciones de deformación plana [Williams, 1964], conduciendo a valores de resistencia y deformación mayores que las mordazas de anchura 5 mm, incluso para una velocidad de deformación inferior.

Los valores de la tensión de cedencia por compresión muestran tendencias frente al contenido de talco similares a las de los valores obtenidos por tracción, prueba de que actúan los mismos mecanismos de deformación (cedencia en bandas de cizalladura). Globalmente, los valores a compresión resultan aproximadamente el doble que los de tracción. En este sentido, Wu [1988] reporta que el paso de condiciones de deformación plana a tensión plana supone disminuir a la mitad la tensión a la que el material sufre la cedencia. En el ensayo de tracción el material se encuentra bajo condiciones de tensión plana.



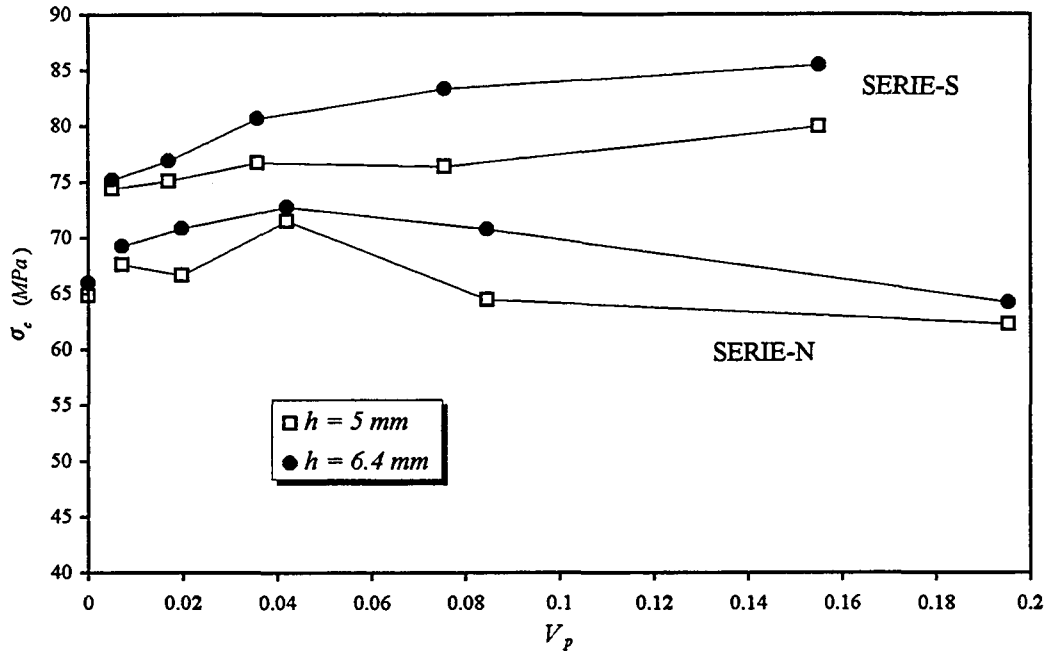


Figura 5.43.- Resistencia a la compresión frente a la fracción en volumen de talco.

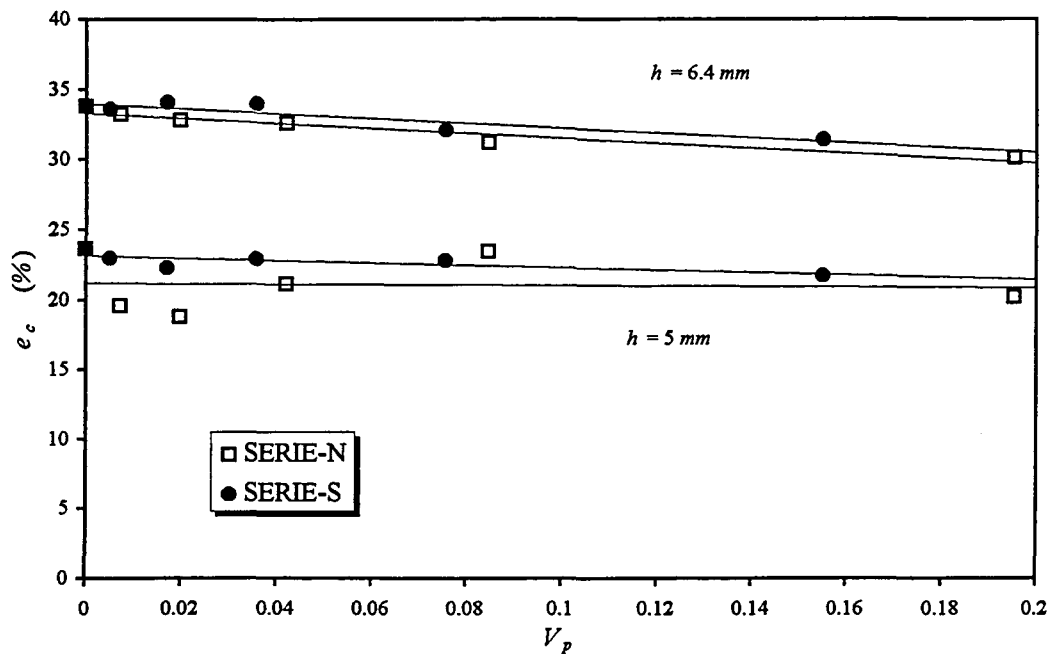


Figura 5.44.- Deformación hasta fluencia por compresión vs. fracción en volumen de talco.

### 5.4.3.- COMPORTAMIENTO A FLEXIÓN

Los ensayos mecánicos de flexión por tres puntos se han efectuado a dos velocidades de deformación diferentes ( $0.03$  y  $3 \text{ min}^{-1}$ ), y se ha empleado la misma geometría que en los ensayos de la Mecánica de la Fractura, tal como se muestra en el Apartado 4.5.3. Se han determinado los valores del módulo aparente de elasticidad por flexión ( $E_F$ ) de acuerdo con la expresión (4.27), así como la tensión máxima ( $\sigma_F$ ) en la cara de tracción (ecuación 4.28) para caracterizar la resistencia de los compuestos a la flexión. Los resultados se recogen en la Tabla 5.18.

Tabla 5.18.- Resultados de los ensayos de flexión por tres puntos.

MUESTRA	$\dot{\epsilon} = 0.03 \text{ min}^{-1}$		$\dot{\epsilon} = 3 \text{ min}^{-1}$	
	$E_F$ (GPa)	$\sigma_F$ (MPa)	$E_F$ (GPa)	$\sigma_F$ (MPa)
PP	1.118	59.10	1.498	74.62
PP2-N	1.336	66.84	1.584	80.86
PP5-N	1.351	66.47	1.791	79.22
PP10-N	1.423	68.54	1.957	77.80
PP20-N	1.824	62.96	1.373	73.30
PP40-N	2.361	50.71	2.936	61.36
PP2-S	1.376	69.09	1.601	80.35
PP5-S	1.497	69.57	1.718	80.57
PP10-S	1.588	68.69	1.957	81.59
PP20-S	1.964	68.52	2.227	81.71
PP40-S	2.598	70.40	2.783	82.42

De la observación de estos resultados se concluye lo siguiente:

Los valores del módulo aparente de elasticidad resultan similares a los del módulo elástico obtenidos por tracción. La rigidez de los compuestos aumenta con el contenido de talco, con su funcionalización, y con la velocidad de deformación

impuesta (Figura 5.45), si bien en este caso, los valores que se obtienen a  $3 \text{ min}^{-1}$  apenas muestran diferencias entre las dos series de compuestos.

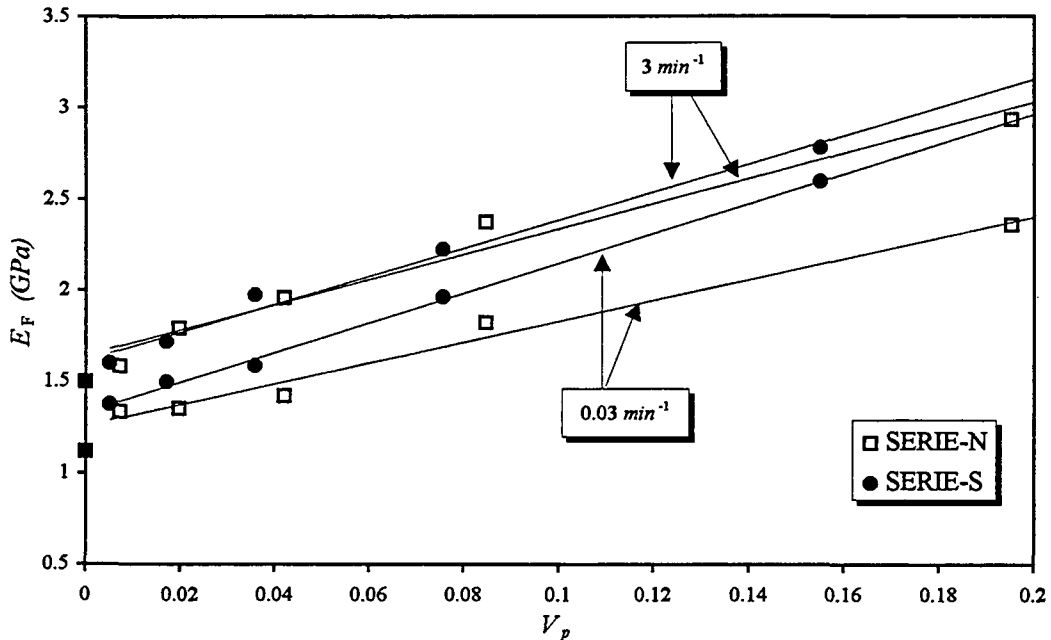


Figura 5.45.- Módulo aparente de elasticidad frente a fracción en volumen de talco.

Los valores de la tensión máxima en la cara de tracción de la probeta ( $\sigma_F$ ), para nuestra particular geometría de ensayo ( $W/B = 2$ ), resultan aproximadamente el doble que los valores de la tensión máxima obtenidos en los ensayos de tracción. Esta diferencia debe relacionarse con distintas condiciones de tensión, desde tensión plana en el ensayo de tracción, hasta deformación plana en el ensayo de flexión, debido a la gran relación altura/espesor de la probeta empleada en este ensayo.

La tendencia que muestran los valores de la resistencia a la flexión ( $\sigma_F$ ) frente al contenido de talco, frente a la funcionalización y frente a la velocidad de deformación, es similar a la obtenida por tracción ( $\sigma_t$ ) y por compresión ( $\sigma_c$ ), como puede observarse en la Figura 5.46.

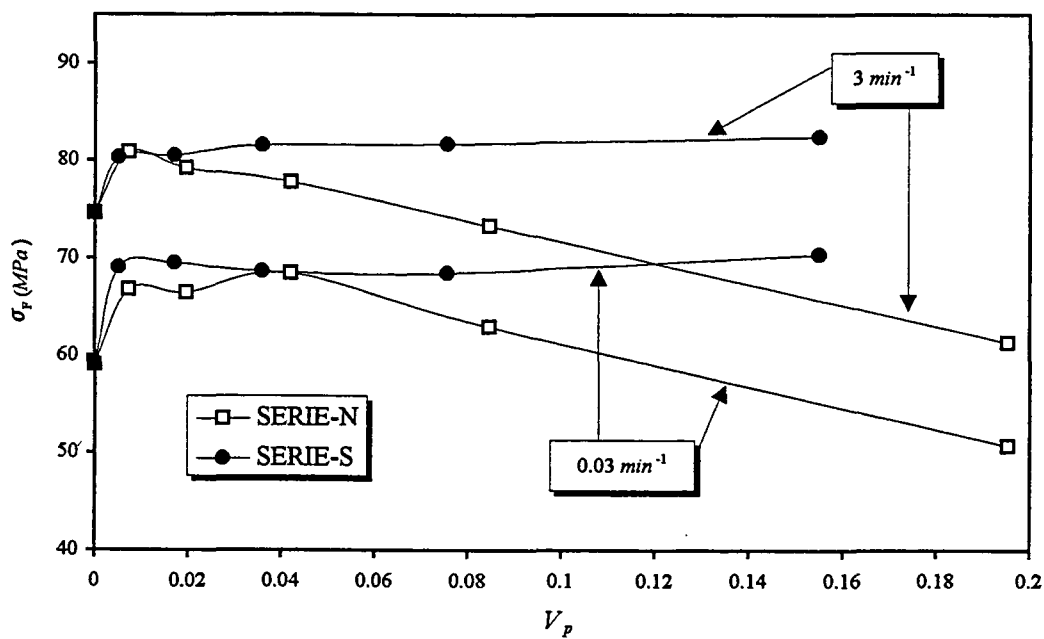


Figura 5.46.- Resistencia a la flexión frente a la fracción en volumen de talco.

## 5.5.- RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LA FRACTURA

En este apartado se presentan y discuten los resultados relativos al estudio específico de la fractura, realizado sobre los compuestos PP-talco. Este estudio se ha efectuado mediante ensayos de fractura con la geometría SENB, a la temperatura ambiente, y a dos niveles diferentes de velocidad de deformación: baja velocidad y velocidad de impacto. Se han aplicado las relaciones y criterios que establece la Mecánica de la Fractura para poder determinar sus parámetros característicos en nuestros compuestos.

### 5.5.1.- FRACTURA A BAJA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN

Los procedimientos empleados para determinar parámetros de la Mecánica de la Fractura en condiciones de baja velocidad se han descrito en el Apartado 4.6.1, y están basados en los protocolos de norma para materiales plásticos del Grupo Europeo de Fractura [EGF, 1990-a] y del ESIS [1991] para comportamiento de fractura elástico-lineal y elastoplástico, respectivamente.

La velocidad de deformación en estos ensayos ha sido de  $0.03 \text{ min}^{-1}$ , que corresponde a una velocidad de desplazamiento del bastidor de la máquina de  $1 \text{ mm/min}$ , tal como recomiendan los citados protocolos.

El estudio de la fractura, en estas condiciones, se ha conducido sobre probetas SENB con una profundidad de entalla fija de  $6.35 \text{ mm}$  ( $a/W = 0.5$ ). No obstante, también se realizaron ensayos de fractura a baja velocidad utilizando probetas con profundidad de entalla variable, para uno de los compuestos (PP20-S), con el fin de analizar la posible influencia de este parámetro sobre los valores de tenacidad y energía de fractura.

#### 5.5.1.1.- ANÁLISIS ELÁSTICO-LINEAL

El primer objetivo que nos planteamos fue el de comprobar si la LEFM puede ser empleada para caracterizar la fractura de nuestros compuestos PP-talco en condiciones de baja velocidad. Para ello se siguió el protocolo de ensayo del EGF [1990-a] utilizando probetas con profundidad de entalla constante ( $a = 6.35 \text{ mm}$ ).

Como ya se ha indicado, para que se satisfagan las condiciones de la LEFM, se admite un 10% de no linealidad en el comportamiento de deformación del material. Esto representa que las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas experimentalmente deben satisfacer la expresión (4.30). En la Figura 5.47 se muestra una curva experimental correspondiente al PP, el cual no satisface dicha expresión, y en la Figura 5.48 una curva del compuesto PP2-S, que sí lo hace.

Una vez fueron comprobados los requerimientos de linealidad para cada compuesto estudiado, se calculó un valor del factor de intensidad de tensiones ( $K_Q$ ) para aquellos en los que se cumple dicha linealidad, mediante la expresión (4.31). Se ha utilizado el valor  $P_{5\%}$  en lugar del valor máximo de la fuerza ( $P_{max}$ ) para obtener un valor  $K_Q$  más conservativo, y así eliminar la posibilidad de estar incluyendo algo de propagación de grieta, la cual puede comenzar antes del valor  $P_{max}$ .

El valor  $K_Q$  se considera como el valor real de tenacidad de fractura en condiciones de deformación plana ( $K_{Ic}$ ) si se satisface el criterio de tamaño de la probeta (ecuación 2.82). Los resultados se han recopilado en la Tabla 5.19.

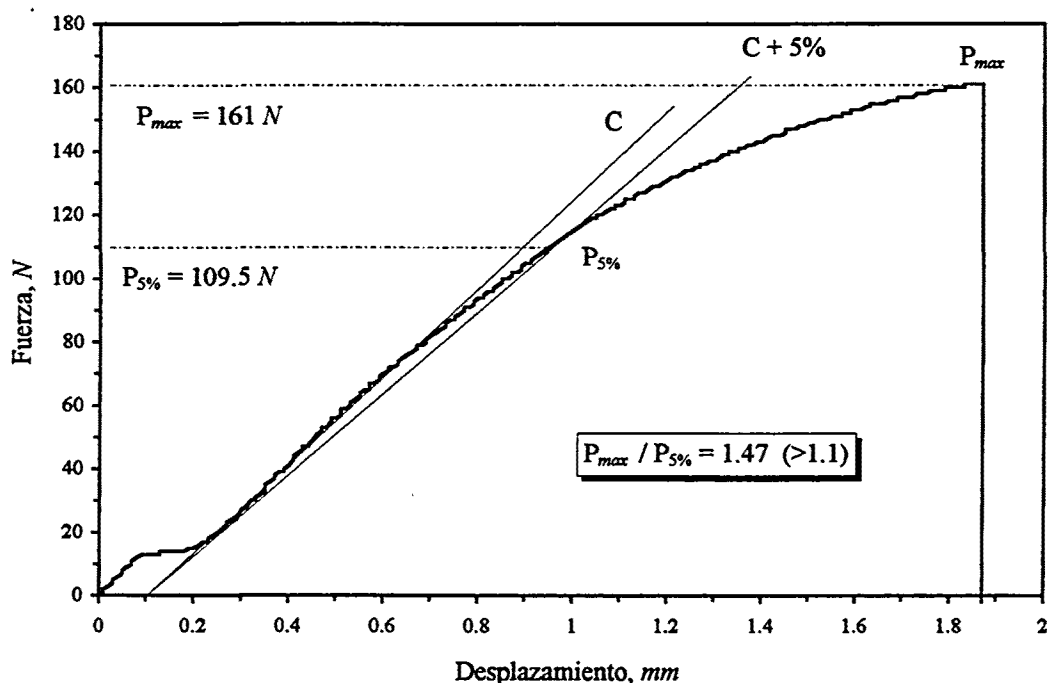


Figura 5.47.- Aplicación del criterio de linealidad para el polipropileno sin talco (PP).

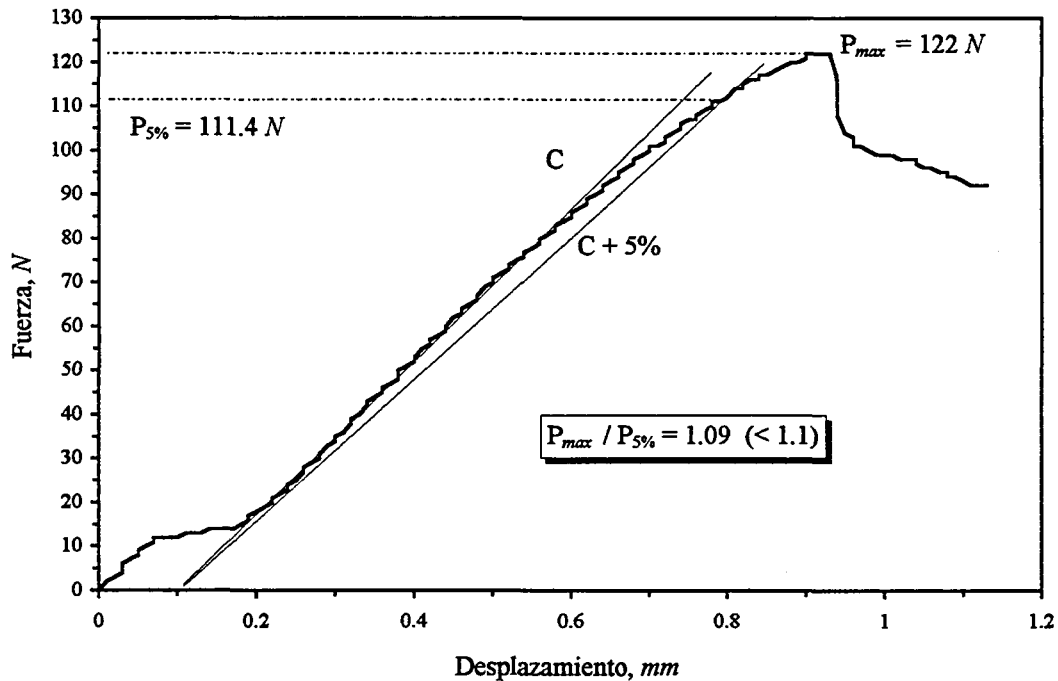


Figura 5.48.- Aplicación del criterio de linealidad para el compuesto PP2-S.

En primer lugar, de la observación de las curvas experimentales y de la aplicación del criterio de linealidad se desprende que el PP sin talco se aleja mucho del comportamiento elástico-lineal, al igual que los compuestos de la Serie-N, por lo que la LEFM no puede aplicarse con garantías para caracterizar su fractura en estas condiciones de baja velocidad. La aplicación del concepto de Integral- $J$  resultará, por tanto, más adecuada para estos casos. Precisamente, estas muestras son las que presentaron los valores más bajos de la tensión de cedencia, como se ha mostrado en el Apartado 5.4. Esta característica facilita el enrromamiento de la punta de la grieta durante la aplicación de la carga, y origina la separación de la linealidad en las curvas fuerza-desplazamiento (Figura 5.47) por deformación plástica.

En el caso del PP, la energía de deformación almacenada no se libera progresivamente en forma de propagación estable de la grieta, sino que degenera en una fractura inestable cuando la energía almacenada supera a la energía de ligamiento de la probeta. En los compuestos de la Serie-N también se observa una importante desviación de la linealidad pero, al contrario de lo que sucede en el PP, la energía almacenada se va liberando progresivamente en forma de crecimiento estable de grieta debido a la presencia de los concentradores locales de tensión que suponen las

partículas de talco. Éstas, por una parte, facilitan la propagación de la grieta al actuar como concentradores de tensión, y por otra, frenan la grieta inicialmente propagada, lo que globalmente se traduce en una propagación estable a lo largo de toda la longitud remanente, acompañada de gran cantidad de deformación plástica.

Los compuestos de la Serie-S parecen cumplir el criterio de linealidad, y por tanto hemos aplicado la LEFM para obtener sus parámetros de fractura. En estos compuestos, las partículas de talco actúan de la misma manera ya indicada, pero la deformación plástica que acompaña a la propagación de la grieta es menor, debido a que presentan valores superiores de la tensión de cedencia.

Tabla 5.19.- Análisis elástico-lineal para la Serie-S. Determinación de la tenacidad de fractura.

MUESTRA	$P_{max}$ (N)	$P_{5\%}$ (N)	$P_{max}/P_{5\%}$	$K_Q = K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	$2.5K_Q^2\sigma_y^{-2}$ (mm)	
					$\sigma_y = \sigma_t$	$\sigma_y = 0.5\sigma_c$
PP2-S	129.7 (5.2)	118.0 (4.8)	1.10	1.76 (0.07)	7.8	5.5
PP5-S	133.4 (12.1)	120.2 (7.3)	1.11	1.79 (0.11)	8.2	5.4
PP10-S	136.3 (6.1)	121.2 (5.6)	1.12	1.80 (0.08)	7.9	5.0
PP20-S	135.8 (5.4)	121.4 (5.2)	1.12	1.81 (0.08)	7.4	4.7
PP40-S	133.3 (5.8)	124.1 (4.4)	1.07	1.85 (0.06)	7.4	4.7

Valores medios correspondientes a seis determinaciones. Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

Para verificar si estamos o no en condiciones de deformación plana, se aplicó la relación 2.82. Los resultados se pueden ver en la Tabla 5.19. Se encuentra que, empleando los valores de la tensión de cedencia obtenidos en los ensayos de tracción, el criterio de tamaño no se cumple por poco; sin embargo, se pueden emplear los valores de tensión de cedencia obtenidos en los ensayos de flexión a la misma velocidad y con la misma geometría que los de fractura; en este caso el criterio de tamaño se satisface ampliamente. Asimismo, pueden utilizarse los valores obtenidos en los ensayos de compresión. En este caso, el protocolo de norma recomienda utilizar



0.7 veces el valor de la tensión de cedencia del material. Estos valores también conducen a resultados positivos para nuestras probetas. Incluso el valor  $0.5\sigma_c$  satisface el criterio de tamaño, como se muestra en la Tabla 5.19, siendo  $\sigma_c$  la tensión de cedencia del material obtenida en condiciones de deformación plana (Tabla 5.17). En vista de estos resultados, los valores de  $K_Q$  obtenidos pueden considerarse como valores de tenacidad de fractura en deformación plana ( $K_{IC}$ ).

Los valores de  $K_{IC}$  han resultado ser muy similares en todos los compuestos, indicándonos que es la matriz la que domina en el comportamiento de fractura a baja velocidad, si bien se aprecia una ligera tendencia creciente con el contenido de partículas de talco, lo que indicaría un ligero refuerzo de la tenacidad de fractura del PP por parte del talco funcionalizado. Sin embargo, debido al comportamiento del PP puro, su tenacidad de fractura no puede ser evaluada en estas condiciones de baja velocidad vía LEFM.

Para los compuestos PP-talco que satisfacen la LEFM, se determinó el valor de la energía de fractura ( $G_{IC}$ ). Por una parte, a partir de la energía consumida en el ensayo SENB ( $U_{SENB}$ ) hasta el punto  $P_{5\%}$  eliminando la contribución de la indentación ( $U_I$ ), mediante la expresión (4.33); y por otra parte, a partir de los valores calculados de  $K_{IC}$  y del módulo elástico ( $E$ ), según la relación (4.35). Los resultados se recogen en la Tabla 5.20.

**Tabla 5.20.-** Análisis elástico-lineal para la Serie-S. Determinación de la energía de fractura.

MUESTRA	$U_{SENB}$ ( $J * 10^3$ )	$U_I$ ( $J * 10^3$ )	$U^*$ ( $J * 10^3$ )	$G_{IC}$ ( $KJ m^{-2}$ )	$K_{IC}^2 (1-\nu^2)/E$ ( $KJ m^{-2}$ )		
					$E_{tracción}$	$E_{flexión}$	$E_{promed}$
PP2-S	46.45 (4.24)	4.54 (0.35)	41.91 (3.92)	2.11 (0.20)	2.51	1.85	2.18
PP5-S	46.16 (5.60)	4.47 (0.53)	41.69 (5.13)	2.10 (0.26)	2.28	1.76	2.02
PP10-S	42.15 (4.15)	4.87 (0.44)	37.29 (3.73)	1.88 (0.19)	1.86	1.70	1.78
PP20-S	35.18 (2.90)	5.54 (0.42)	29.64 (2.50)	1.49 (0.13)	1.46	1.39	1.43
PP40-S	30.58 (5.39)	4.92 (0.06)	25.66 (5.34)	1.29 (0.27)	1.10	1.11	1.11

Valores medios correspondientes a seis determinaciones. Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

Para obtener  $G_{IC}$  a través de la ecuación (5.35) se ha empleado el valor del coeficiente de Poisson dado por la ley de las mezclas [Jancar, 1995-b], considerando  $\nu=0.42$  para el PP y  $\nu=0.22$  para el talco [Vollenberg, 1989-a], es decir:

$$\nu = 0.42 (1-V_p) + 0.22 V_p \quad (5.3)$$

Asimismo, la utilización del módulo elástico del material ( $E$ ) obtenido por tracción u obtenido por flexión, conduce a ligeras diferencias en los valores de  $G_{IC}$  calculados con la ecuación (4.35). El valor promedio de ambos módulos proporciona valores más próximos al  $G_{IC}$  experimental.

La contribución energética de los efectos de indentación en la probeta ( $U_I$ ) se evaluó mediante el ensayo descrito en el Apartado 4.6.1.1 (Figura 4.8) para cada material. Los resultados han mostrado que estos efectos suponen una cantidad de energía importante respecto a la energía total de fractura; desde un 10% para el compuesto PP2-S, hasta un 20% para el compuesto PP40-S. Por lo tanto, esta contribución debe tenerse en cuenta a la hora de obtener la energía de fractura ( $G_{IC}$ ) de estos materiales en condiciones de baja velocidad. De igual forma, ha quedado comprobado que para estos materiales y en las condiciones indicadas, la utilización del valor  $P_{max}$  en lugar de  $P_{5\%}$  conduce a una importante sobreestimación de  $K_{IC}$ , y especialmente de  $G_{IC}$ . Con  $P_{max}$  se está incluyendo cierta deformación plástica, o bien algo de propagación de grieta, en la obtención de los valores críticos de los parámetros de la fractura, los cuales sólo deben contener la contribución de la deformación elástica, según la teoría. En la Figura 5.49 se han representado comparativamente todos estos valores.

Como puede observarse, se ha obtenido una buena concordancia entre los valores de  $G_{IC}$  obtenidos experimentalmente a partir de la energía y los calculados con la expresión (4.35) que establece la teoría.

El estudio realizado demuestra que basta con la incorporación al PP de una pequeña fracción de partículas de talco tratadas con silanos, para modificar sustancialmente su comportamiento de fractura a baja velocidad de deformación, pudiéndose así aplicar la LEFM para obtener los parámetros de la fractura característicos. Las partículas de talco actúan como concentradores locales de tensión, facilitando la propagación inicial de la grieta. Además, como se ha visto, la presencia de estas partículas origina una importante mejora de la resistencia a la cedencia del PP (a través de su actividad de nucleación), disminuyéndose la deformación plástica que acompaña a la propagación de la grieta, al tiempo que ejercen un efecto "de freno" estabilizando la fractura. En

el Apartado 5.6. se analizan estos mecanismos inducidos por las partículas en la fractura de los compuestos PP-talco.

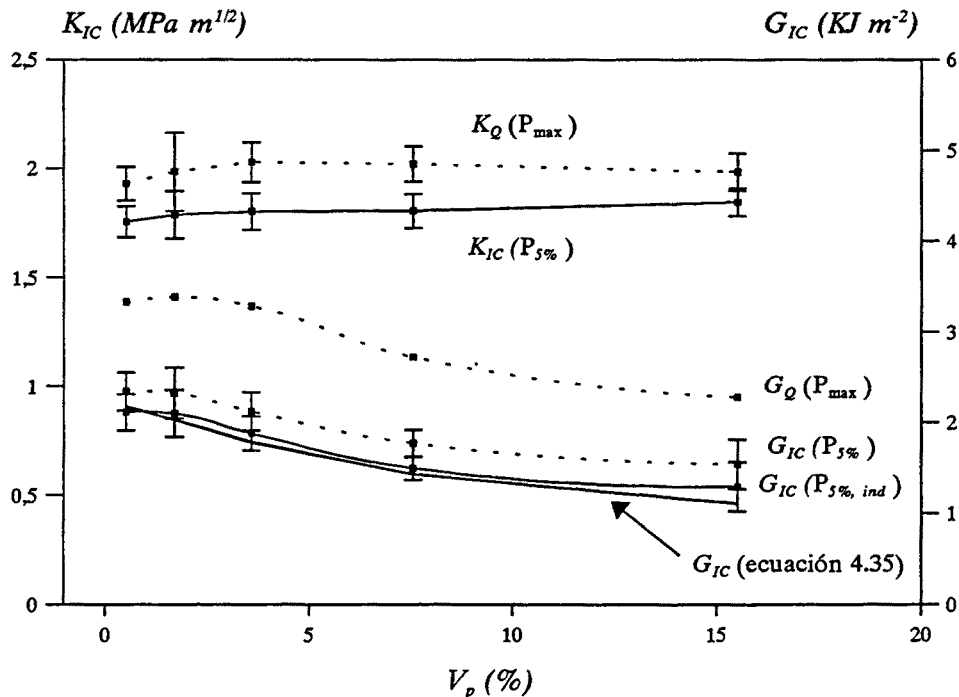


Figura 5.49.- Valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  vs.  $V_p$  para los compuestos de la Serie-S a baja velocidad.

Los resultados muestran que se produce un ligero incremento de la tenacidad de fractura ( $K_{IC}$ ) cuando aumentamos el contenido de talco en los compuestos. Por el contrario, la energía de fractura ( $G_{IC}$ ) disminuye. Ambas tendencias son compatibles, ya que  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  se relacionan a través del módulo elástico, según la ecuación 4.35. Al aumentar el contenido de talco, el valor del módulo elástico del compuesto se incrementa más de lo que lo hace  $K_{IC}$ , lo que ocasiona una disminución de la energía elástica necesaria para iniciar la propagación de la grieta ( $G_{IC}$ ). Por lo tanto, aunque se incremente ligeramente el factor crítico de intensidad de tensiones, el aumento del contenido de talco en el compuesto PP-talco (Serie-S) produce una disminución de su energía de fractura.

Hemos estimado el tamaño de la zona plástica en la punta de la grieta, de acuerdo con los modelos de Irwin (ecuación 2.58) y de Dugdale (ecuación 2.61), así como la

apertura crítica del vértice de la grieta (ecuación 2.60). Los resultados se muestran en la Tabla 5.21.

**Tabla 5.21.** - Análisis elástico-lineal para la Serie-S. Estimación del tamaño de la zona plástica y apertura crítica del vértice de grieta.

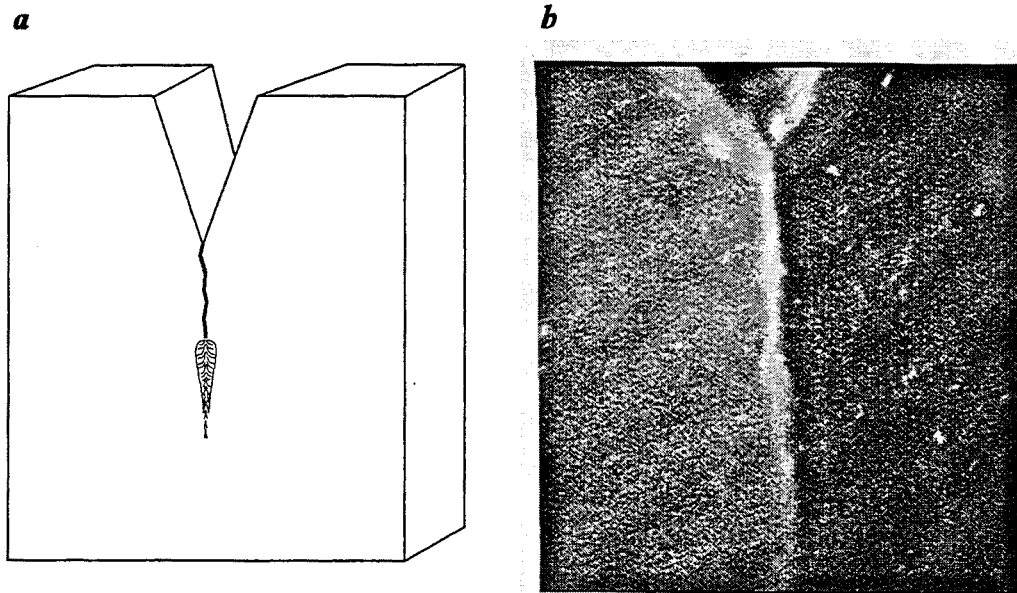
MUESTRA	$r_y$ (Irwin) (mm)	$R$ (Dugdale) (mm)	$\delta_c$ (mm)
PP2-S	0.18	1.36	0.21
PP5-S	0.19	1.39	0.20
PP10-S	0.18	1.34	0.19
PP20-S	0.17	1.27	0.15
PP40-S	0.17	1.28	0.12

El modelo de Irwin asume que la deformación plástica en el frente de la grieta se concentra en una región circular, mientras que el de Dugdale considera que la zona plástica es lineal; de ahí la diferencia que se encuentra entre ambos valores.

Para compuestos de PP homopolímero cargados con carbonato cálcico, Riley [1990] encuentra valores de  $r_y$  comprendidos entre 0.26 y 0.31 mm. Nuestros resultados son del mismo orden de magnitud aunque inferiores, e indican que el talco restringe más la deformación plástica de la matriz. Se observa una ligera disminución de los valores estimados al aumentar el contenido de talco.

En los compuestos PP-talco no hemos apreciado una geometría circular en la zona de daño por delante de la punta de la grieta, sino una geometría pseudoelíptica como la que se muestra en la Figura 5.50; de tal manera que podríamos considerarlo como un caso intermedio entre los modelos de Irwin y de Dugdale.

La micrografía de la Figura 5.50 corresponde a un corte transversal de una probeta SENB ensayada a 1 mm/min hasta un cierto nivel de propagación de grieta, y en ella se puede apreciar la forma de la zona de daño (zona plástica) que precede a la grieta.



**Figura 5.50.-** Aspecto de la zona plástica delante de la grieta.  
a) Esquema, b) Micrografía del compuesto PP5-S.

Por otra parte, como se ha comentado al principio de este apartado, también se realizaron ensayos sobre probetas SENB con un amplio rango de profundidades de entalla, para analizar su posible influencia sobre el valor de los parámetros de la fractura. Este análisis se ha efectuado sobre el compuesto PP20-S, con profundidades de entalla comprendidas entre 2,5 y 9 mm.

En las Figuras 5.51 y 5.52 se muestra la linealización de los puntos experimentales. De acuerdo con la teoría, estas representaciones deben conducir a líneas rectas que pasan por el origen, y cuyas respectivas pendientes son los valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ .

Se ha utilizado el valor  $P_{5\%}$  así como la energía hasta ese punto corregida por los efectos de indentación ( $U^*$ ). Si no se aplica esta corrección, la pendiente del gráfico  $U^*$  vs.  $BW\phi$ , es decir  $G_{IC}$ , resulta mayor, debido a que las probetas con entallas pequeñas alcanzan valores grandes de  $P_{5\%}$  absorbiendo más energía por indentación.

Para el compuesto PP20-S, los resultados que se obtienen del ajuste lineal son  $K_{IC} = 1.84 \text{ MPam}^{1/2}$  y  $G_{IC} = 1.54 \text{ KJm}^{-2}$ , que resultan similares a los obtenidos empleando la

relación  $a/W = 0.5$  ( $K_{IC} = 1.81 \text{ MPam}^{1/2}$  y  $G_{IC} = 1.49 \text{ KJm}^{-2}$ ), por lo que se deduce que la profundidad de la entalla no afecta de forma importante al valor de los parámetros de la fractura. No obstante, hay bastante dispersión en los puntos, sobre todo en los de la energía, implicando la necesidad de un mayor número de ensayos.

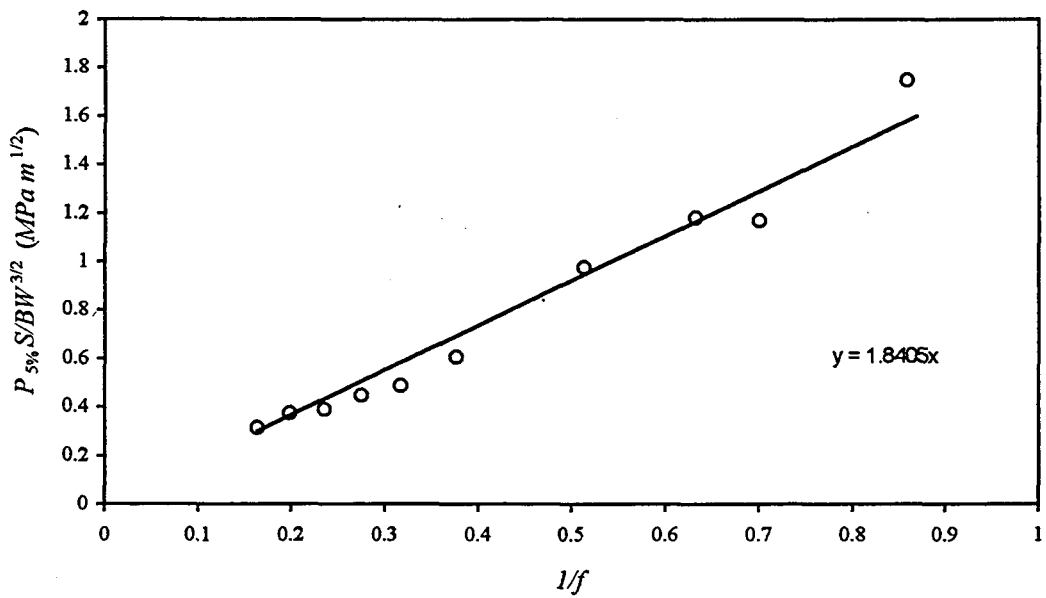


Figura 5.51.- Obtención de  $K_{IC}$  variando la profundidad de la entalla. Compuesto PP20-S.

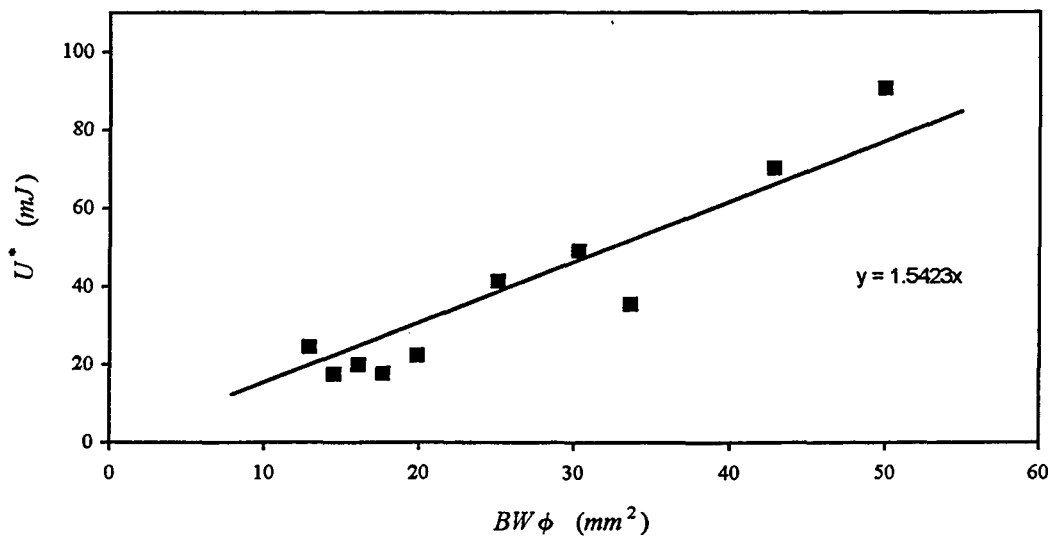


Figura 5.52.- Obtención de  $G_{IC}$  variando la profundidad de la entalla. Compuesto PP20-S.

### 5.5.1.2.- ANÁLISIS ELASTOPLÁSTICO

El hecho de que el PP y los compuestos PP-talco de la Serie-N no satisfagan los requerimientos de la LEFM, nos ha llevado a utilizar el concepto de la integral  $J$  para estudiar su fractura en condiciones de baja velocidad de deformación, y así poder obtener criterios de fractura basados en el valor de dicha integral  $J$ . Este concepto también se aplicó sobre los compuestos con el talco funcionalizado (Serie-S). De esta manera hemos podido comparar, para unos mismos materiales, el valor de la energía de fractura ( $G_{IC}$ ) que resulta de aplicar el análisis elástico-lineal de la LEFM con el valor ( $J_{IC}$ ) que resulta de aplicar un análisis elastoplástico basado en la integral  $J$ .

Los ensayos para la construcción de las curvas  $J$ - $R$  ( $J$  vs.  $\Delta a$ ) y, por tanto, para la obtención de valores críticos de  $J$  como criterios de resistencia al inicio del crecimiento de grieta, se han realizado de acuerdo con lo que establece el protocolo del ESIS [1991]. Los detalles teóricos se incluyeron en el Apartado 2.2.2 y los experimentales en el Apartado 4.6.1.2 de esta memoria.

En las Figuras 5.53 y 5.54 se muestra la construcción experimental de las curvas  $J$ - $R$  para las dos series de compuestos PP-talco. Los valores  $J_{IC}$  provienen de la intersección de la curva potencial de ajuste (ecuación 4.36) con la línea de enrromamiento del material ( $J = 2\sigma_y \Delta a$ ), mientras que los valores  $J_{0.2}$  nos los da el corte de la curva con la abscisa  $\Delta a = 0.2 \text{ mm}$ . En la Tabla 5.22 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 5.22.- Resultados del análisis elastoplástico.**

MUESTRA	$B$	$C$	$J_{IC} (KJm^{-2})$	$J_{0.2} (KJm^{-2})$	$T_M$
PP	-	-	6.57	-	-
PP2-N	5.503	0.147	4.15	4.35	5.04
PP10-N	5.488	0.135	4.25	4.45	6.31
PP20-N	7.102	0.247	4.50	4.75	16.54
PP40-N	6.054	0.248	3.80	4.10	25.91
PP2-S	2.616	0.096	2.02	2.27	3.27
PP10-S	2.266	0.088	1.75	1.97	4.41
PP20-S	2.168	0.100	1.62	1.83	5.50
PP40-S	2.123	0.206	1.05	1.50	16.59

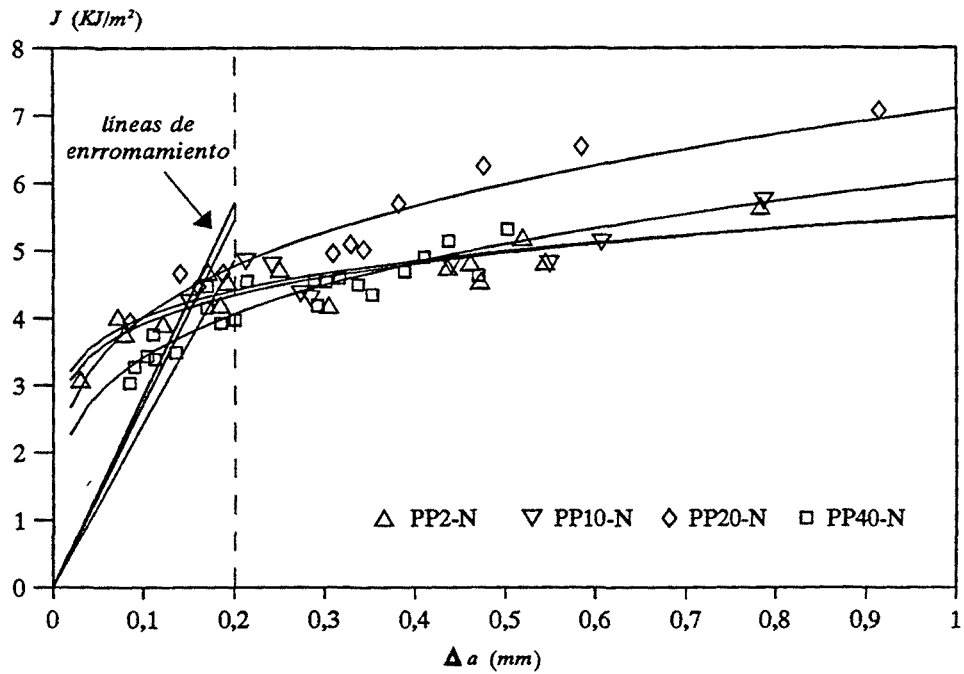


Figura 5.53.- Curvas J-R para los compuestos de la Serie-N.

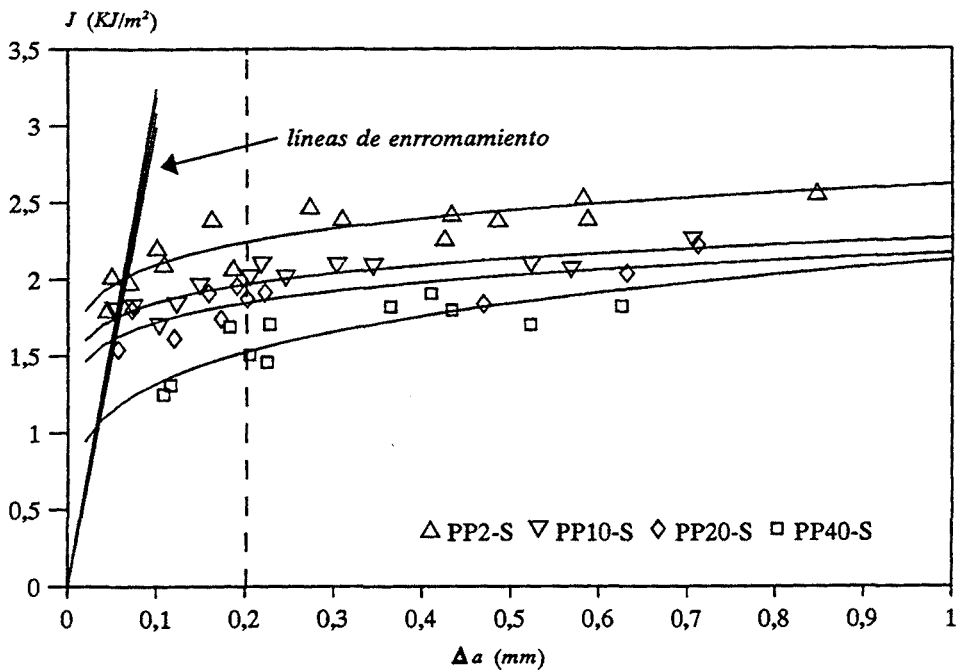


Figura 5.54.- Curvas J-R para los compuestos de la Serie-S.



El criterio de tamaño de la probeta (ecuación 2.59) se ha cumplido sobradamente en todos los casos; los valores  $J_{IC}$  obtenidos se consideran valores en deformación plana.

En la Tabla 5.22 se indican los coeficientes  $B$  y  $C$  de la ecuación potencial que mejor ajusta a los puntos experimentales. Asimismo, se indican los valores del módulo de desgarro ( $T_M$ ), el cual se obtiene mediante la expresión [Paris, 1979]:

$$T_M = \frac{E}{\sigma_y^2} \frac{dJ}{d(\Delta a)} \quad (5.4)$$

Este parámetro describe la resistencia del material a la propagación de la grieta una vez superado  $J_{IC}$ , y depende principalmente de la pendiente de la curva  $J$ - $R$  ( $dJ/d\Delta a$ ).

No fue posible construir la curva  $J$ - $R$  del PP, pues no se observó ningún crecimiento estable de grieta más allá de 0.05 mm, fallando el material de forma catastrófica una vez superado este valor. Por este motivo, no pudimos obtener puntos para construir la curva en el intervalo de propagación de grieta que establece el protocolo de norma. Esta dificultad ha sido puesta de manifiesto por diferentes investigadores en un *round-robin test* organizado por el ESIS [1992]. En vista de tal comportamiento, denominado "inestabilidad dúctil" o "desgarro inestable" por varios autores, sólo hemos podido estimar un valor aproximado de  $J_{IC}$  para el PP, mediante la energía absorbida en el ensayo hasta el punto en el que sobreviene la inestabilidad. Este valor aproximado ( $6.57 \text{ KJm}^{-2}$ ) resulta mayor que los obtenidos para sus compuestos con talco [Velasco, 1993], pero es menor que el reportado por Frontini [1995] ( $9.4 \text{ KJm}^{-2}$ ) para un PP isotáctico recocido a 90 °C durante 3 horas; y muy superior al que obtiene Ouederni [1995] ( $1.7 \text{ KJm}^{-2}$ ) para un PP isotáctico nucleado, de tamaño esferulítico igual a 2  $\mu\text{m}$ .

La incorporación, por tanto, de una pequeña fracción de partículas de talco es suficiente para disminuir marcadamente la resistencia al inicio de la propagación de la grieta en el PP, y también para modificar su comportamiento de fractura a baja velocidad, pasando de una propagación inestable a una propagación estable por desgarro. Este comportamiento observado en los compuestos PP-talco puede predecirse si se aplica la condición de desgarro estable propuesta por Paris [1979]:

$$T_M > \frac{2 (W-a)^2 S}{W^3} \quad (5.5)$$

El término de la derecha de la ecuación (5.5) se denomina "*módulo de desgarro aplicado*" y para nuestra geometría es igual a 2. La condición  $T_M > T_{apl}$  predice el desgarro estable, tal y como se ha observado en los compuestos PP-talco. Además, los resultados muestran una tendencia creciente del valor  $T_M$  con el contenido de talco, indicando que los compuestos más cargados son más resistentes al crecimiento de la grieta. Asimismo, se observa una menor resistencia en los compuestos con el talco funcionalizado.

La extensiva deformación plástica que acompaña a la fractura de estos compuestos a baja velocidad de deformación (ver Apartado 5.5.3) es un elemento que introduce error en la medición de la longitud de las grietas ( $\Delta a$ ) y, por tanto, en la construcción de las curvas  $J-R$  y en la determinación de los valores críticos de  $J$ . La Figura 5.55 muestra dos probetas ensayadas y fracturadas posteriormente por impacto. En la de la izquierda se aprecia el frente de la grieta propagada durante la aplicación de la carga, y la zona deformada plásticamente que precede a la grieta. La superficie de propagación queda revelada por la tinta china que se deposita en la entalla, la cual asciende por capilaridad al ir avanzando la grieta. Puede apreciarse la irregularidad del frente de avance, debido a la deformación plástica por desgarro. La micrografía de la derecha corresponde a un ensayo en el que no hubo crecimiento de grieta, y sólo se aprecia el enblanquecimiento propio de la deformación plástica.



**Figura 5.55.-** *Probetas ensayadas a) con crecimiento de grieta; b) Sólo con deformación plástica.*

Aunque los valores de  $\Delta a$  que se han utilizado para construir las curvas  $J$ - $R$  han sido medidas promediadas en varias zonas del frente de la grieta, dichos valores llevan asociada gran incertidumbre.

Los resultados demuestran que los compuestos con talco funcionalizado tienen una menor resistencia al inicio de la propagación de grieta ( $J_{IC}$ ) que los compuestos con talco sin funcionalizar. Karger-Kocsis [1993] ha reportado unas diferencias similares en el caso de compuestos de PP con fibra corta de vidrio tratada con silanos.

Por otra parte, los valores de  $J_{0.2}$  han resultado superiores a los de  $J_{IC}$  en todos los compuestos PP-talco; por ello, nos parece más riguroso el empleo de la línea de enrocamiento que el simple corte de la curva  $J$ - $R$  con la abscisa  $0.2 \text{ mm}$ , pues así se obtienen valores de  $J$ , a inicio de propagación, más conservativos y por tanto más útiles de cara al diseño.

En la Figura 5.56 se han representado todos los valores críticos de  $J$  frente a la concentración de partículas en los compuestos, y para la Serie-S se comparan con los valores de  $G_{IC}$  que obtuvimos al aplicar la LEFM.

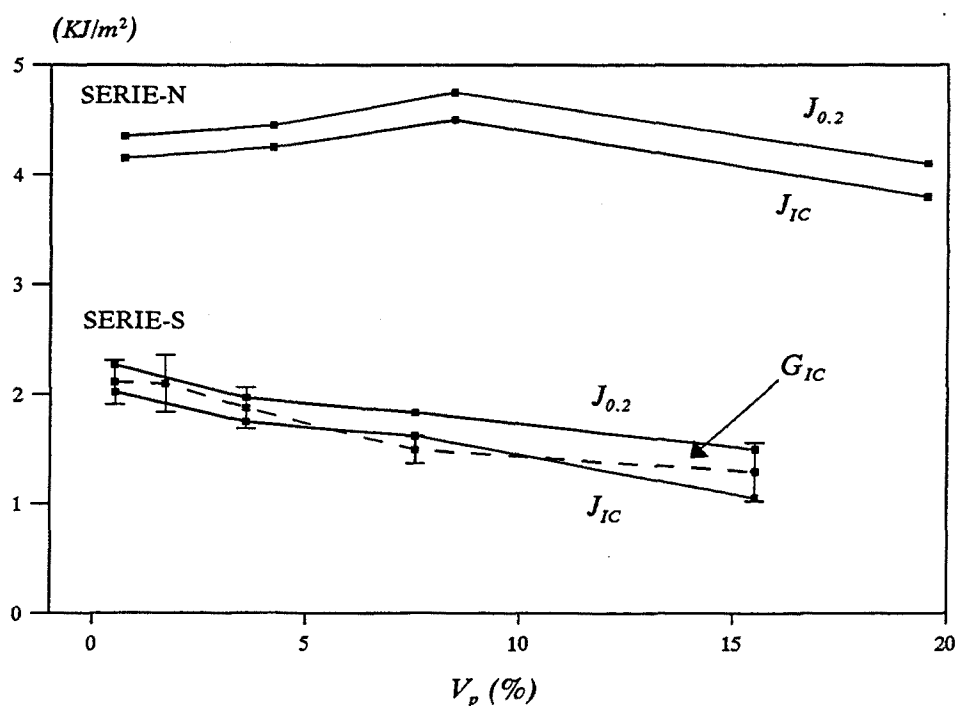


Figura 5.56.- Valores críticos de  $J$  frente al porcentaje en volumen de talco.

La resistencia a iniciar la propagación de la grieta, en los compuestos de la Serie-S, disminuye al aumentar la concentración de talco presente. Esto se relaciona con una disminución de la deformación plástica en los compuestos más cargados, lo que concuerda con la tendencia de los valores del tamaño de la zona plástica ( $r_y$  y  $R$ ) estimados a partir de  $G_{IC}$  en el apartado anterior (Tabla 5.21). Los valores de  $G_{IC}$ , que se obtuvieron al aplicar la LEFM, son muy similares a sus valores críticos de  $J$ ; cumpliéndose, por tanto, lo que establece la teoría; es decir, en caso de comportamiento lineal  $G_{IC} \approx J_{IC}$ .

Por el contrario, en la Serie-N se observa un aumento de los valores críticos de  $J$  hasta el compuesto PP20-N y un posterior descenso en el PP40-N. El aumento inicial se relaciona con la mayor capacidad de deformación plástica de estos compuestos, y la inflexión surgiría como resultado de una temprana coalescencia de vacíos en un compuesto tan cargado de partículas como el PP40-N.

Se ha empleado otra metodología para evaluar  $J_{IC}$  sin utilizar la línea de enrromamiento, que ha dado buenos resultados para materiales de matriz poliestirénica [Martínez, 1994-a; Díaz, 1995]. El procedimiento se indicó en el Apartado 4.6.1.2 y lo hemos aplicado en el compuesto PP40-N, tal como se muestra en la Figura 5.57. En este caso, también se han medido los crecimientos de grieta sobre cortes transversales [Narisawa, 1989] de las probetas ensayadas.

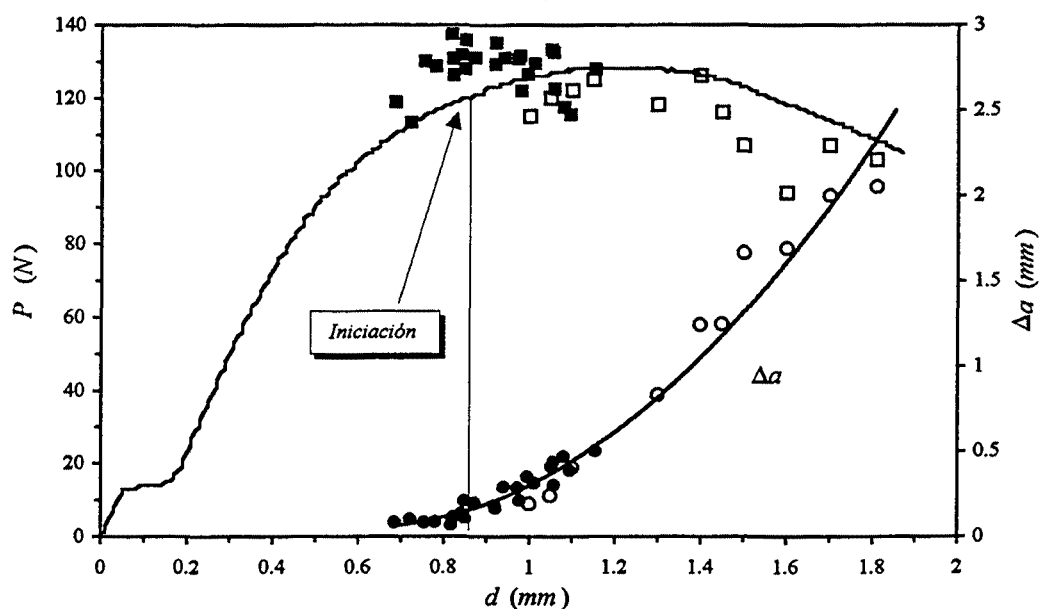


Figura 5.57.- Compuesto PP40-N. Evaluación de  $J_{IC}$  sin emplear la línea de enrromamiento.

En la Figura anterior, los símbolos huecos corresponden a las medidas de  $\Delta a$  sobre cortes transversales de las probetas (Figura 5.50), mientras que los símbolos rellenos corresponden a las medidas sobre la cara de propagación (Figura 5.55), empleando la tinta china y fracturando la probeta una vez seca ésta; es decir, las medidas que se emplearon en la construcción de la curva  $J-R$ .

Puede observarse que ambas medidas parecen seguir una tendencia similar por lo que, en un principio, los dos métodos serían igual de válidos para determinar crecimientos de grieta en los compuestos PP-talco.

No obstante, dada la forma casi lineal de la zona plástica que precede a la grieta en estos compuestos (ver Figura 5.50), resulta difícil discriminar la magnitud de la auténtica grieta, de la zona total dañada que se observa en los cortes transversales. La medición de  $\Delta a$  mediante este procedimiento puede conducir a considerar un crecimiento de grieta donde sólo hay deformación plástica. Por el contrario, la utilización de tinta china, como reveladora del crecimiento de grieta, permite una medición relativamente sencilla de  $\Delta a$  sobre la cara de fractura de la probeta, y conduce a medidas más exactas, pues la tinta no debe penetrar en la zona de deformación plástica. Como ejemplo, obsérvese la Figura 5.55 (b); en ella se muestra la cara de fractura de una probeta ensayada en la que sólo se aprecia la existencia de una zona de deformación plástica. Un corte transversal de esta probeta mostraría una zona lineal de daño que podría asimilarse a una grieta, sin serlo.

La evaluación de  $J_{IC}$  a partir del doble gráfico de la Figura 5.57, implica identificar el inicio de la propagación de grieta. Se debe elegir el punto en el que la línea de crecimiento de grieta ( $\Delta a$  vs.  $d$ ) se separa del eje X. En nuestro caso, la línea de crecimiento sigue una tendencia potencial, y resulta difícil identificar el inicio del crecimiento sin un criterio como, por ejemplo, el de la línea de enrromamiento.

### 5.5.2.- FRACTURA A ALTA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN. IMPACTO.

A continuación se presentan y discuten los resultados relativos a la caracterización de la fractura a alta velocidad de deformación.

Los resultados que se muestran aquí han sido obtenidos mediante ensayos de impacto con un equipo pendular (*Charpy*) instrumentado (Figura 4.12), empleando idéntica geometría que en los ensayos de fractura a baja velocidad de deformación. Los detalles experimentales se han expuesto en el Apartado 4.6.2.

#### 5.5.2.1.- ANÁLISIS ELÁSTICO-LINEAL.

El PP y sus compuestos cargados con talco presentan, a altas velocidades de deformación [Velasco, 1995], un comportamiento de fractura diferente al que muestran a baja velocidad [Velasco, 1993].

Los registros de la fuerza presentan una elevada linealidad en todos los casos. La propagación de la grieta es inestable, y existe una drástica reducción de la plasticidad que acompaña a su fractura, pudiéndose considerar como una fractura *quasi-frágil*. Bajo estas condiciones, se ha aplicado la LEFM a todos los compuestos.

La principal dificultad consistió en seleccionar el nivel de energía del impacto, de tal forma que se minimizaran los efectos dinámicos, pero sin variar el citado comportamiento de fractura de los materiales y sin que hubiera una pérdida importante de velocidad durante la fractura. Para una masa efectiva de martillo de 2.508 Kg se eligió una velocidad inicial de impacto de  $0.58 \text{ ms}^{-1}$ .

Empleando las citadas condiciones, sobre probetas entalladas a distintas profundidades, se consiguieron unos registros de impacto sin efectos dinámicos importantes, tal como se muestra en las Figuras 5.58 y 5.59. De esta manera, se ha podido aplicar el análisis estático al sistema (Figura 4.15) para obtener las curvas de la fuerza y la energía frente al desplazamiento.

El análisis de los registros obtenidos indica una pérdida de linealidad, previa a la fractura, inferior al 10% en todos los casos. Asimismo, la pérdida de velocidad del martillo medida en el instante de la fractura ha sido inferior al 15%.

De cada registro experimental hemos obtenido las funciones de la fuerza y la energía frente al desplazamiento, por aplicación del análisis estático, obteniendo los valores de la fuerza ( $P$ ) y de la energía ( $U$ ) consumida por la probeta en el instante de la fractura. Con estos datos hemos aplicado las relaciones establecidas por la LEFM para calcular los parámetros de la fractura ( $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ ).

Para cada compuesto se ensayó un mínimo de 12 probetas SENB, entalladas a distintas profundidades, desde  $0.75\text{ mm}$  hasta  $7\text{ mm}$ . Así, hemos comprobado la relación teórica de independencia de los parámetros de la fractura con el tamaño de la entalla, para cada compuesto. Los valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  se han obtenido, por tanto, de las pendientes de las rectas de ajuste de los puntos  $PS/BW^{3/2}$  vs.  $f^{-1}$ , y  $U$  vs.  $BW\phi$ , respectivamente.

Los resultados se recogen en la Tabla 5.23 y la linealización de los puntos en las Figuras 5.60 y 5.61.

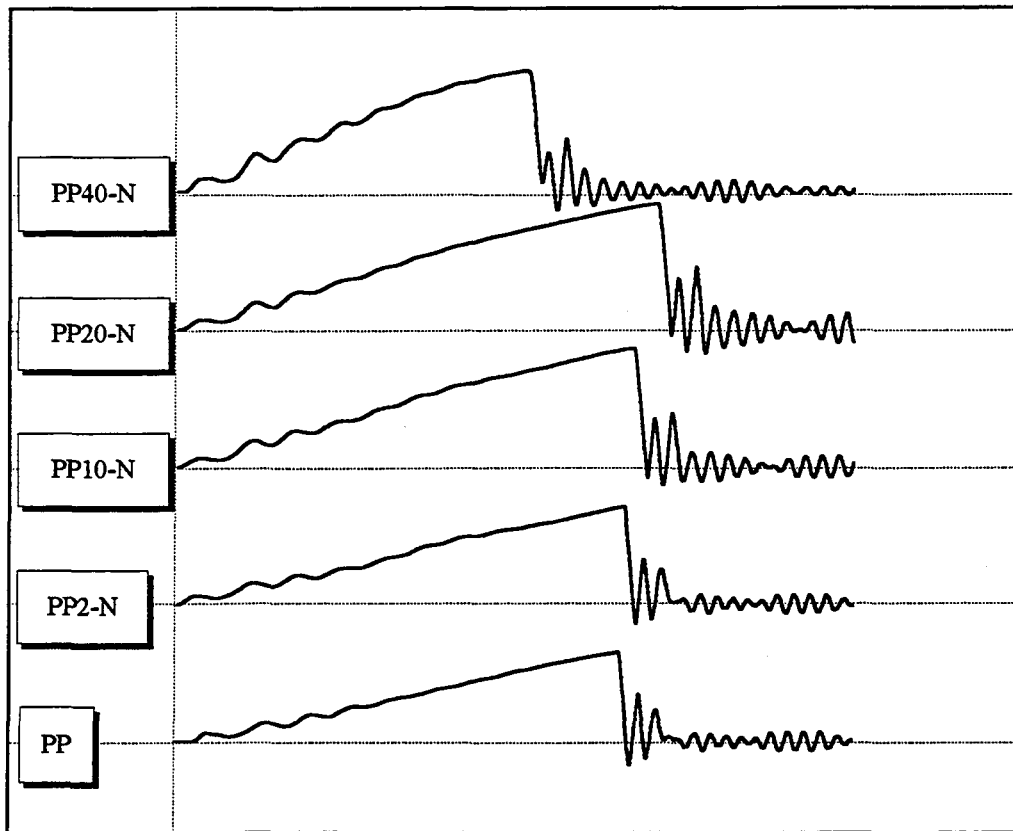


Figura 5.58.- Registros de impacto (fuerza vs. tiempo) para la Serie-N, con  $a = 1.75\text{ mm}$ .

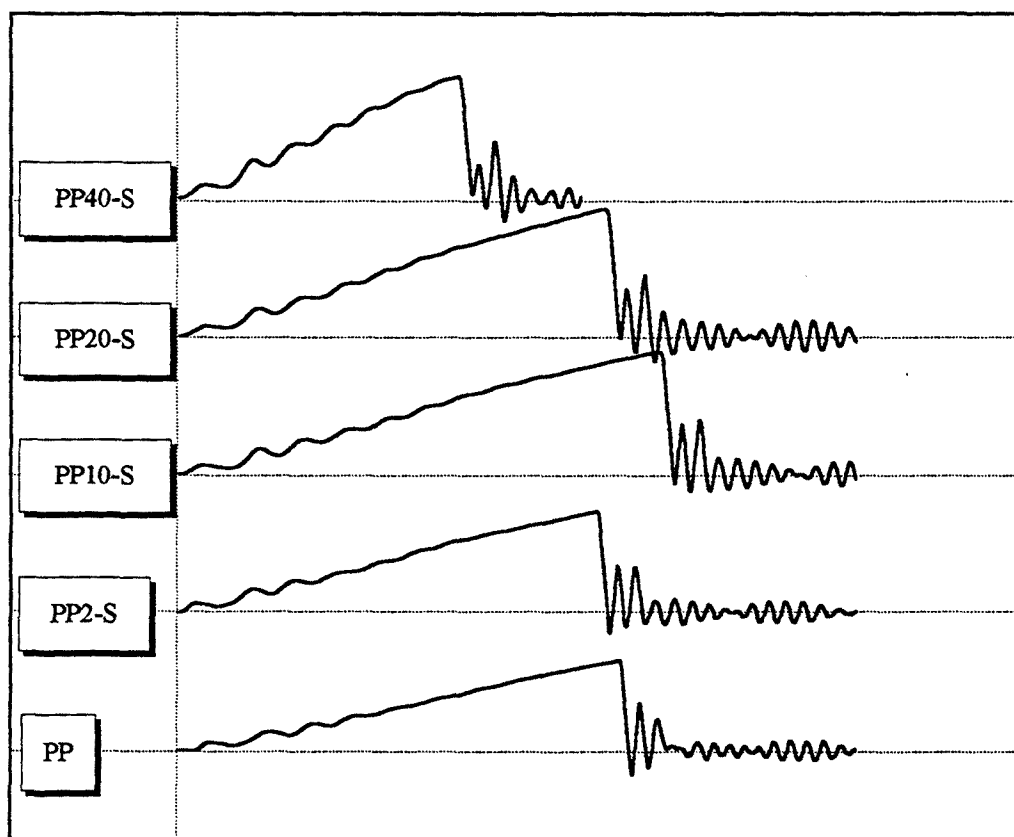


Figura 5.59.- Registros de impacto (fuerza vs. tiempo) para la Serie-S, con  $a = 1.75$  mm.

Tabla 5.23.- Resultados del análisis elástico-lineal a alta velocidad de deformación.

MUESTRA	$K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	$G_{IC}$ (KJm <sup>-2</sup> )	$E^{LEFM}$ (ec. 4.47) (GPa)	$E^{teo}$ (ec. 4.48) (GPa)	$E^{reb}$ (ec.4.49) (GPa)
PP	1.90 (0.11)	2.10 (0.22)	1.40	1.40	1.47
PP2-N	2.02 (0.13)	2.23 (0.35)	1.49	1.43	1.57
PP10-N	2.42 (0.11)	2.95 (0.26)	1.63	1.56	1.88
PP20-N	2.47 (0.15)	3.10 (0.34)	1.69	1.63	2.01
PP40-N	2.63 (0.20)	2.49 (0.28)	2.37	2.19	2.84
PP2-S	2.13 (0.11)	2.35 (0.24)	1.57	1.62	1.67
PP10-S	2.39 (0.12)	2.81 (0.23)	1.67	1.75	1.94
PP20-S	2.69 (0.21)	2.93 (0.29)	2.05	1.80	2.18
PP40-S	2.47 (0.18)	1.80 (0.25)	2.86	2.79	2.99



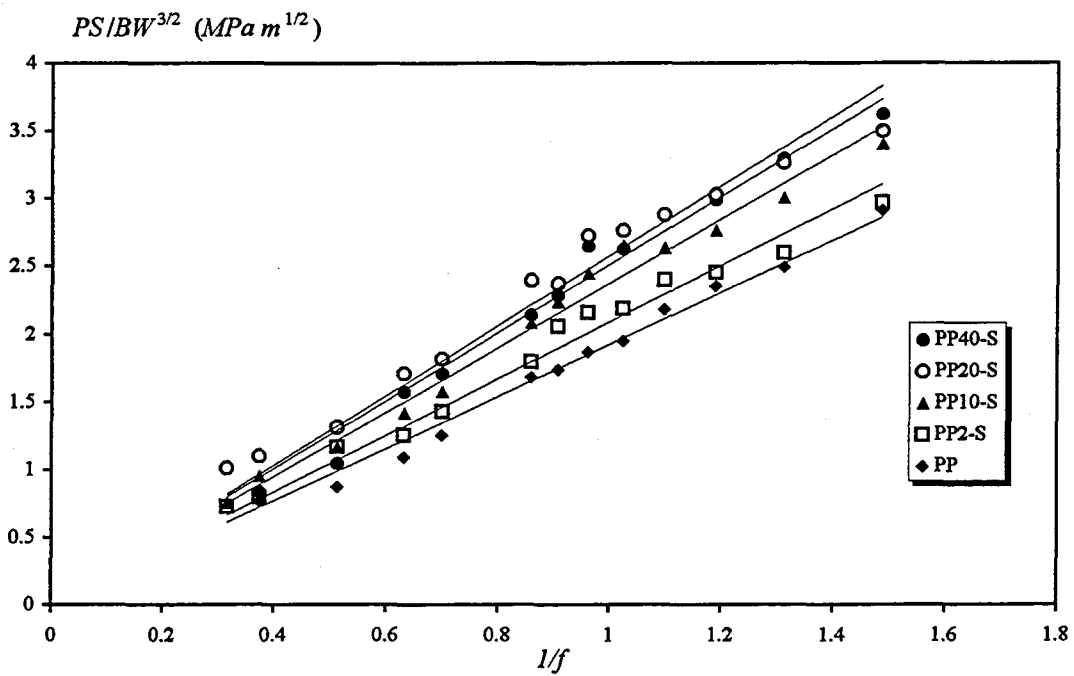
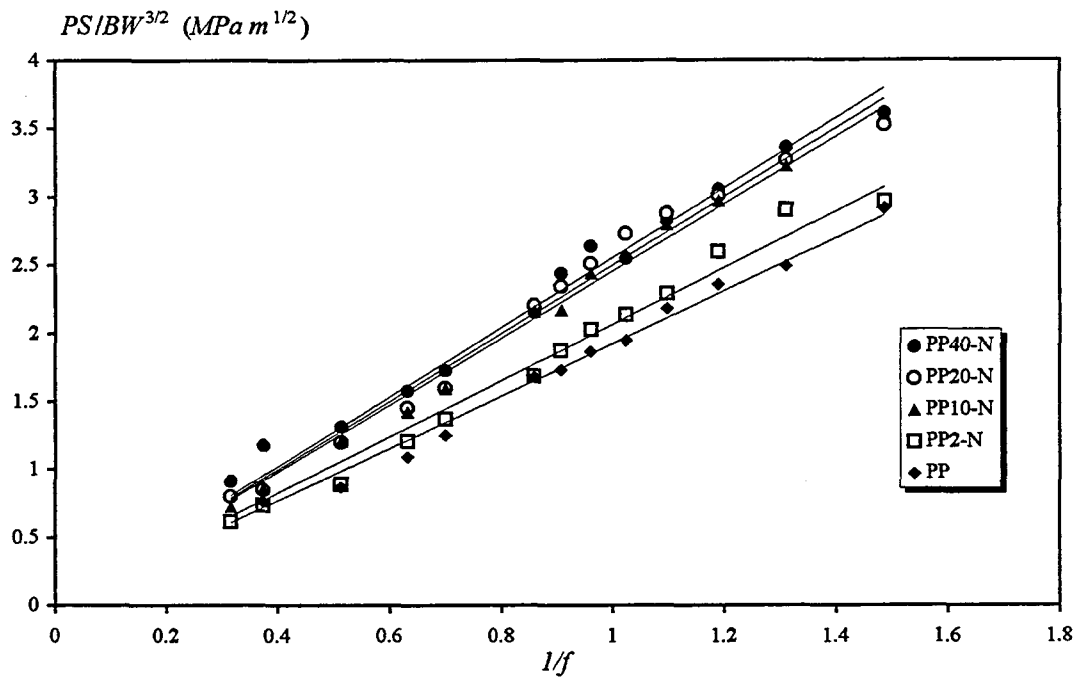


Figura 5.60.- Obtención de  $K_{IC}$  variando la profundidad de la entalla. a) Serie-N, b) Serie-S.

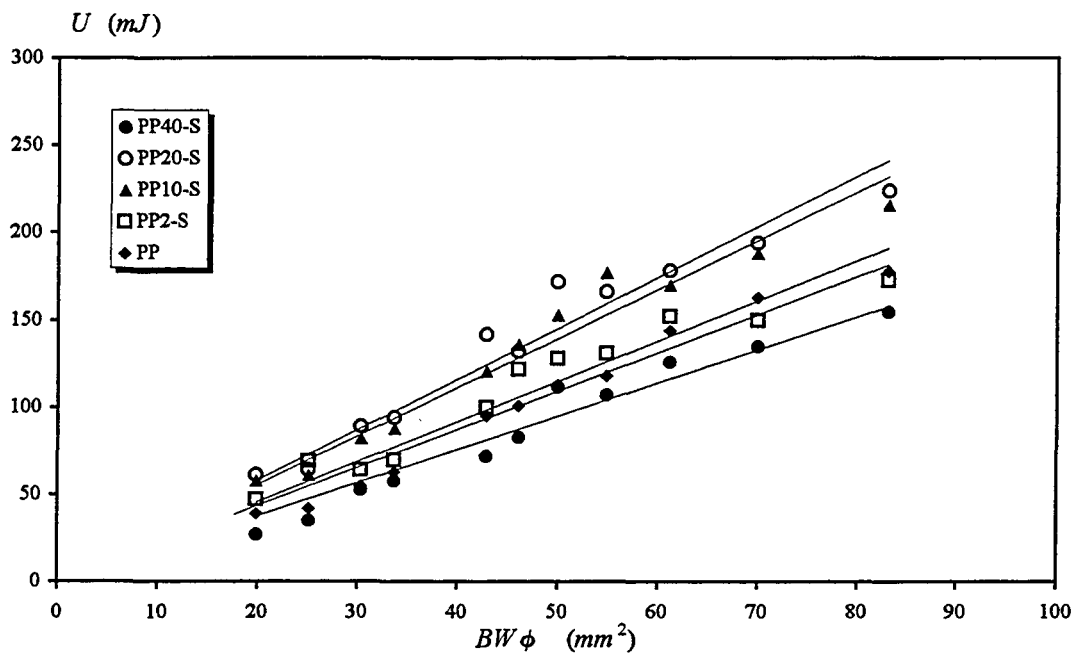
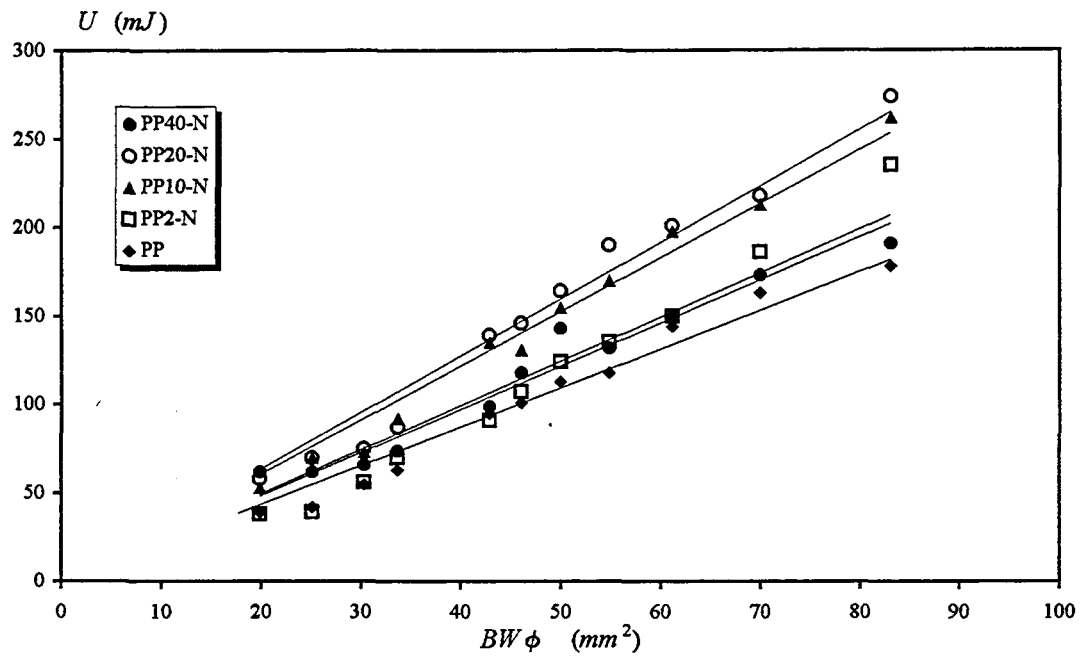


Figura 5.61.- Obtención de  $G_{IC}$  variando la profundidad de la entalla. a) Serie-N, b) Serie-S.

En general, los resultados obtenidos indican que se produce un refuerzo moderado de la tenacidad de fractura en el PP al incorporarle partículas de talco [Velasco, 1996-b y 1996-d]. En este sentido, Chen y colaboradores [Chen, 1989] han reportado el aumento de  $G_c$  (por impacto) de un PP homopolímero al cargarlo con un 10% de  $\text{CaCO}_3$ . No obstante, si analizamos la tendencia de nuestros valores frente al contenido de talco (Figuras 5.62 y 5.63), parece evidente que contenidos superiores a un 8% en volumen de partículas ( $\sim 15\%$  en peso), funcionalizadas o no, ya no mejoran dicha propiedad. Recientemente, Jancar y colaboradores [1993-b, 1995-b] han reportado que la incorporación de partículas rígidas al PP, en porcentajes superiores al 30% en volumen, provoca una importante disminución de su energía de fractura por impacto.

El aumento inicial de  $K_{IC}$  surge como resultado de una mayor tensión de fractura. Los mecanismos de refuerzo de la tenacidad, que induce el talco, se analizan en el apartado siguiente. El aumento de  $K_{IC}$  provoca un aumento paralelo de la energía de fractura ( $G_{IC}$ ); sin embargo, en los compuestos más cargados (PP40-N y PP40-S) disminuye  $G_{IC}$ . Esta disminución se debe a la suma de dos factores; por una parte, la estabilización del  $K_{IC}$ , y por otra, el gran aumento de la rigidez en estos compuestos. De estos resultados se deduce la posibilidad de utilizar contenidos moderados de talco, en el PP homopolímero, para mejorar su tenacidad de fractura por impacto.

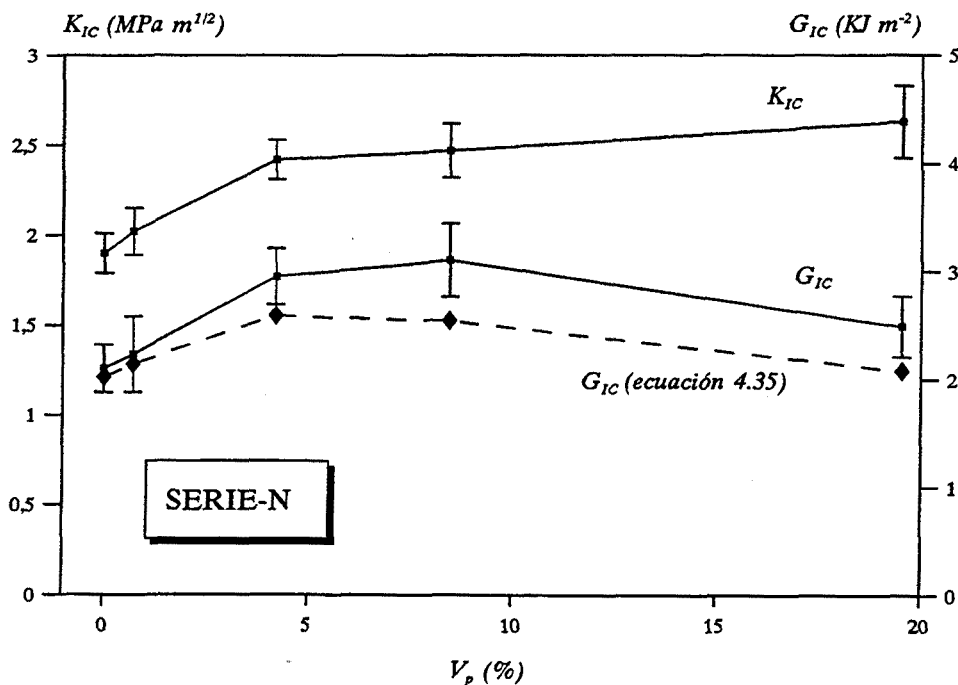


Figura 5.62.- Valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  vs.  $V_p$  para los compuestos de la Serie-N, a alta velocidad.

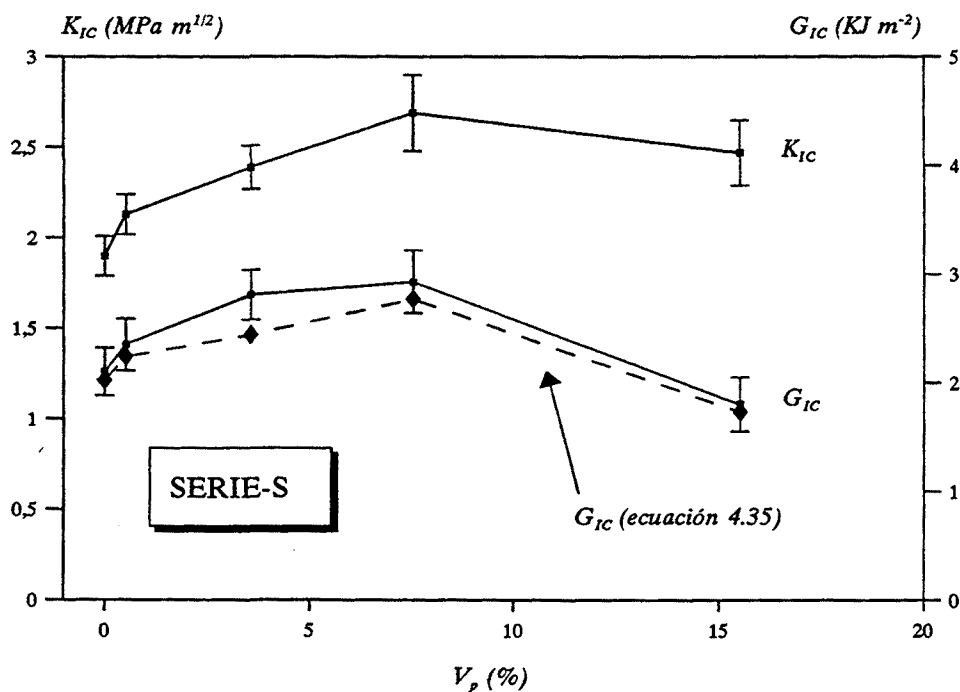


Figura 5.63.- Valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  vs.  $V_p$  para los compuestos de la Serie-S, a alta velocidad.

Los parámetros de la fractura que hemos obtenido para el PP puro ( $K_{IC} = 1.9 MPam^{1/2}$  y  $G_{IC} = 2.1 KJm^{-2}$ ) concuerdan aceptablemente con los reportados en la literatura, a partir de medidas de impacto, por Williams [1984] ( $G_{IC} = 1.8 KJm^{-2}$ ); Coppola [1986] ( $K_{IC} = 1.8-2.5 MPam^{1/2}$ ,  $G_{IC} = 1.6-3 KJm^{-2}$  dependiendo de las características moleculares del PP); Casiraghi [1988] ( $K_{IC} = 1.9 MPam^{1/2}$ ,  $G_{IC} = 2.7 KJm^{-2}$ ); Chen [1989] ( $G_{IC} = 2-2.87 KJm^{-2}$  dependiendo de la temperatura); y Jancar [1993-b, 1995-b] ( $G_{IC} = 2 KJm^{-2}$ ).

A la velocidad de impacto, los valores  $K_{IC}$  de los compuestos de la Serie-S resultan superiores a los encontrados a baja velocidad de deformación (Tabla 5.19). La tensión a la que ocurre la fractura a alta velocidad es mayor que la tensión de inicio de propagación de grieta a baja velocidad. Asimismo, el aumento de  $K_{IC}$  con el contenido de talco es mayor a alta velocidad, provocando una tendencia creciente en la energía de fractura (hasta el PP20-S), al contrario de lo que se observó a baja velocidad, donde el aumento de rigidez que introduce el talco no se compensa con el aumento de la tensión en el inicio de propagación, y por tanto hace disminuir el valor de  $G_{IC}$  (y  $J_{IC}$ ) al aumentar la concentración de talco en los compuestos.

Por lo que respecta a los compuestos de la Serie-N, su comportamiento de fractura a alta velocidad se iguala al de los compuestos de la Serie-S, y se considera elástico-lineal en ambos casos, al contrario de lo que sucedía a baja velocidad. A alta velocidad y temperatura ambiente, la fractura de todos los compuestos se considera *quasi-frágil* y solamente se aprecia microdeformación plástica en las superficies de fractura (ver Apartado 5.5.3), por lo que apenas se manifiestan diferencias relacionables con la funcionalización del talco. Los valores  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  resultan, por tanto, bastante similares en los compuestos de ambas series.

Asimismo, debido a la drástica reducción de la deformación plástica en la fractura por impacto, la energía de fractura ( $G_{IC}$ ) de los compuestos de la Serie-N, a alta velocidad, resulta sustancialmente menor que los valores  $J_{IC}$  encontrados a baja velocidad de deformación. No obstante, la tendencia de los valores frente al contenido de talco ha resultado similar.

Una forma de verificar la bondad de estos resultados es comparar, entre sí, los valores del módulo elástico que se obtienen a partir de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  ( $E^{LEFM}$ ) con los obtenidos experimentalmente, a la misma velocidad, por la técnica del rebote ( $E^{reb}$ ). Estos valores se muestran en la Tabla 5.23, y puede apreciarse una buena concordancia entre ambos, lo que se considera como una prueba de exactitud en los resultados. Asimismo, se encuentra una aceptable similitud entre estos valores del módulo, y los obtenidos a partir de la relación global de linealidad ( $E^{teo}$ ) (ecuación 4.48).

A la vista de estos resultados, se desprende la utilidad de las técnicas de impacto instrumentado para determinar parámetros de la fractura en compuestos de polipropileno.