

TESIS DOCTORAL

**MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES
MECÁNICAS DE COMPUESTOS DE
POLIPROPILENO CON HIDRÓXIDO DE
MAGNESIO Y ALUMINIO MOLDEADOS POR
INYECCIÓN**

Cédric MORHAIN

2001

Barcelona, Junio del 2001

TESIS DOCTORAL

**MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS
DE COMPUESTOS DE POLIPROPILENO CON
HIDRÓXIDO DE MAGNESIO Y DE ALUMINIO
MOLDEADOS POR INYECCIÓN**

Realizada por:

Cédric MORHAIN

Para optar al grado de Doctor por la UPC

Dirigida por:

Dr. José Ignacio Velasco Perero

Profesor Asociado de la UPC

DEPARTAMENT DE CIENCIES DELS MATERIALS

I ENGINYERIA METAL·LURGICA

UNIVERSITAT POLITECNICA DE CATALUNYA (UPC)

CENTRE CATALA DEL PLASTIC (CCP)

Agradecimientos:

Al Doctor José Ignacio Velasco Perero, director de la presente tesis, por haberme guiado y asesorado durante estos cinco años.

Al Profesor Antonio Martínez Benasat, director del Laboratorio de Plásticos de la Universidad Politécnica de Cataluña y del Centro Catalán del Plástico (CCP), por haberme aceptado en su grupo de investigación, así como por las facilidades prestadas.

A los otros miembros de la plantilla del Centro Catalán del Plástico, a saber, María Lluïsa Maspoch, Orlando Santana, Antonio Gordillo y Miguel Sánchez, por su apoyo y su ayuda.

A mis compañeros de doctorado del grupo de polímeros, David Arencón, Julio Acosta, Didac Ferrer, Haritz Ferrando, Abdenour Tafzi, Cristián Figueroa, Jesús Figueroa, Johan Sánchez, Omar Jiménez, José Gámez y Filipa Miranda, por su ayuda, su apoyo y su compañerismo.

A todo el personal del CCP, en especial Conchi Gibello.

A todos los miembros del Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, en su delegación de Barcelona, por su interés, ayuda y facilidades prestadas, con mención particular para Ricard Segura por la preparación de muestras y a Montse Marsal por su asesoramiento en Microscopía Electrónica. También agradezco a los miembros de la delegación de Terrassa, y en particular al Profesor Pere Pagés, por permitirme utilizar sus equipos y a M^a. Teresa Lacorte por la cuidadosa extracción de los recubrimientos superficiales de las cargas y los espectros realizados.

Al Profesor José Antonio de Saja, director de del departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid por acogerme en su grupo de trabajo. Al Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez por ayudarme en los experimentos del Análisis Dinámico Mecánico. Gracias también a todos los miembros del departamento, y en particular a Luis Orlando Arcos por su ayuda y su compañerismo durante mi estancia en Valladolid.

A Ramón Rivas, Jordi Monsó y Carlos Domínguez, por su colaboración en las tareas presentadas en esta memoria.

A Lúdia, por su apoyo y su paciencia. A mi familia, y en particular a mis padres, que son responsables, en gran parte, de lo que soy.

A Repsol Química SA por suministrar los grados de polipropileno utilizados. A Campi y Jové por suministrar los diferentes grados de hidróxido de magnesio y de aluminio.

Finalmente, al Comissionat per a Universitats i Recerca de la Generalitat de Catalunya por la concesión de una beca predoctoral sin la cual estos cinco años hubieran sido muy diferentes.

SUMARIO

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. ANTECEDENTES	6
1.2. OBJETIVOS	18
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	23
2.1. PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE COMPUESTOS CARGADOS	23
2.1.1. Módulo de elasticidad	24
2.1.1.1. La ley de las mezclas:	24
2.1.1.2. El modelo de Kerner:	25
2.1.1.3. La ecuación de Kerner-Nielsen:	26
2.1.1.4. La ecuación de Lewis-Nielsen:	27
2.1.1.5. La ecuación de Tsai-Halpin:	27
2.1.1.6. El Modelo de Paul:	28
2.1.2. Resistencia a la tracción	29
2.1.2.1. La ley de las mezclas – Modelo de adhesión nula:	29
2.1.2.2. El modelo semiempírico de Nicolais y Narkis	29
2.1.2.3. La ecuación de Nielsen:	30
2.1.2.4. El modelo de Pukanszky y Voros:	30
2.1.2.5. Sistemas con fibra corta:	31
2.2. LA MECÁNICA DE LA FRACTURA	32
2.2.1. La Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal	32
2.2.1.1. El criterio energético:	33
2.2.1.2. El criterio tensional:	35
2.2.1.3. El tamaño de la zona plástica:	37
2.2.1.4. Relación entre los criterios	41
2.2.1.5. Influencia del espesor	42
2.2.2. La Mecánica de la Fractura Elastoplástica	43
2.2.2.1. El concepto de la integral J	43
2.2.2.2. La curva de resistencia $J-R$	46
2.2.2.3. Criterio de propagación estable	48
2.2.2.4. El principio de la separación de la carga	49
2.2.2.5. El criterio de separación de la carga	52
2.2.2.6. Método de normalización de la carga	54
2.2.2.7. Procedimiento original del método de normalización	56
2.2.2.8. Modificación del procedimiento original	62
3. MATERIALES	69
3.1. EL POLIPROPILENO ISOTÁCTICO	69
3.1.1. Generalidades	69
3.1.2. Los polipropilenos ISPLEN PP-050 y PB140 de REPSOL	72
3.2. LOS HIDRÓXIDOS DE MAGNESIO Y DE ALUMINIO	73
3.2.1. Generalidades	73
3.2.2. Los grados MAGNIFIN de hidróxido de magnesio	75
3.2.3. Los grados MARTINAL de hidróxido de aluminio	78

3.3. PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS	81
3.4. MOLDEO DE PROBETAS POR INYECCIÓN	86
4. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	91
4.1. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR	91
4.1.1. Determinación del contenido en peso de carga mineral	91
4.1.2. Determinación de la densidad	92
4.1.3. Determinación del porcentaje volumétrico de carga mineral	93
4.1.4. Determinación del índice de fluidez (MFI)	94
4.1.5. Determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat	94
4.1.6. Determinación de la temperatura de deformación por calor (HDT)	95
4.1.7. Caracterización de la resistencia a la llama	95
4.1.7.1. Ensayo de combustión vertical	96
4.1.7.2. Ensayo de combustión horizontal	97
4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	99
4.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido	99
4.2.2. Difracción de Rayos X	102
4.2.3. Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA)	104
4.2.4. Microscopia Electronica de Barrido	107
4.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	108
4.3.1. Ensayos de tracción	108
4.3.2. Ensayos de rebote	109
4.4. CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LA FRACTURA	116
4.4.1. Ensayos de la Mecánica de la Fractura Elástica-Lineal	116
4.4.1.1. Determinación de la tenacidad a la fractura	117
4.4.1.2. Determinación de la energía de fractura	118
4.4.1.3. Convergencia entre K_{IC} y G_{IC}	119
4.4.2. Ensayos de la Mecánica de la Fractura Elastoplástica	120
4.4.2.1. Método de múltiples probetas	121
4.4.2.2. El método de normalización de la carga	125
4.4.3. Fractografía	128
5. RESULTADOS	131
5.1. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR	131
5.1.1. Contenido en peso de carga mineral	132
5.1.2. Densidad de los compuestos	133
5.1.3. Fracción volumétrica de carga mineral	134
5.1.4. Índice de fluidez (MFI)	136
5.1.5. Temperatura de reblandecimiento Vicat	139
5.1.6. Temperatura de deformación por calor HDT	141
5.1.7. Resistencia a la llama	143
5.1.7.1. Ensayo de combustión vertical	143
5.1.7.2. Ensayo de combustión horizontal	145
5.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	147
5.2.1. Efecto de los minerales sobre la cristalinidad del PP	147
5.2.2. Heterogeneidad microestructural	157
5.2.2.1. Estudio de la orientación del material	157
5.2.2.2. Análisis Térmico Dinámico Mecánico	168

5.3. COMPORTAMIENTO MECÁNICO	179
5.3.1. Comportamiento a tracción	179
5.3.1.1. Influencia del contenido de $Mg(OH)_2$	179
5.3.1.2. Influencia de las características de la carga mineral	191
5.3.1.3. Comparación con los modelos teóricos.	195
5.3.2. Comportamiento a rebote	199
5.3.2.1. Indentación	199
5.3.2.2. Flexión	204
5.4. COMPORTAMIENTO A LA FRACTURA	209
5.4.1. Fractura a alta velocidad de deformación	209
5.4.2. Fractura a baja velocidad de deformación	216
5.4.2.1. El principio de separación de la carga	217
5.4.2.2. Determinación de las condiciones de aplicación del método de normalización	226
5.4.2.3. Aplicación del método de normalización a la determinación de las curvas $J-R$ de los materiales estudiados	248
5.4.2.4. Parámetros de fractura y discusión	252
5.4.3. Estudio fractográfico	256
5.4.3.1. Comportamiento a baja velocidad de deformación	256
5.4.3.2. Comportamiento a alta velocidad de deformación	261
6. RESUMEN	269
6.1. MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES	269
6.2. MÉTODO DE NORMALIZACIÓN DE LA CARGA: PROTOCOLO DE APLICACIÓN	272
7. CONCLUSIONES	279
7.1. CONCLUSIONES	279
7.2. ASPECTOS ABIERTOS A LA INVESTIGACIÓN	282
8. REFERENCIAS	287

NOMENCLATURA

a	Longitud de grieta
a_0	Longitud inicial de grieta
a_b	Longitud de grieta debida al enromamiento
a_{eff}	Longitud efectiva de grieta
a_f	Valor final de la longitud de grieta
A	Área superficial
A_H	factor de la ecuación de Halpin
A_{k3}^0	Trabajo de nucleación tridimensional del material sin cargar
A_{k3}^*	Trabajo de nucleación tridimensional del material cargado
A_{KN}	Constante de la ecuación de Kerner-Nielsen
A_{PV}	Constante del modelo de Pukansky y Voros
b	Ligamento de la probeta
B	Espesor de la probeta
B_D	Constante de la ecuación de Dobreva
B_H	Factor de la ecuación de Halpin
B_{KN}	Factor de la ecuación de Kerner-Nielsen
B_{min}	Valor mínimo del espesor de la probeta para condiciones de deformación plana
C	Flexibilidad
COD	Apertura de la grieta
CTOD	Apertura de la punta de la grieta
d	Desplazamiento
d_{cor}	Valor del desplazamiento corregido
d_{cor1}	Valor del desplazamiento corregido por la indentación
d_f	Valor final del desplazamiento
d_p	Tamaño promedio de partícula
D	Diámetro medio de partícula
e	Coefficiente de restitución
e_p	Espesor promedio de las partículas
e_L	Espesor de lamela
E	Módulo de Young
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdidas
E_a'	Módulo de almacenamiento antes de la transición vítrea
E_d'	Módulo de almacenamiento después de la transición vítrea
E_{eff}	Valor efectivo del módulo de Young
E^{reb}	Valor del módulo de Young determinado por rebote
E^{teo}	Valor del módulo de Young calculado a partir de los valores de K_{IC} y G_{IC}
$E_{//}$	Módulo de Young longitudinal
E_{\perp}	Módulo de Young transversal
f	Factor geométrico función de a/W
g	Aceleración de la gravedad
$G(a/W)$	Función de geometría
G'	Módulo elástico de cizalla

G_C	Energía de fractura o tasa crítica de liberación de energía elástica
G_{IC}	Energía de fractura o tasa crítica de liberación de energía elástica en modo I
h_0	Altura inicial del impactor
h_D	Espesor de los discos inyectados
$H(v_{pl}/W)$	Función de deformación
HDT	Temperatura de deformación por calor
I_{jkl}	Intensidad de difracción del plano (jkl)
J	Integral J
J_0	Valor de la integral J sin corregir por la propagación de grieta
$J_{0.2}$	Valor crítico de la integral J para $\Delta a=0.2\text{mm}$
J_{el}	Componente elástica de la integral J
J_{IC}	Valor crítico de la integral J en modo I según ASTM
J_{pl}	Componente plástica de la integral J
J_R	Valor de la integral J correspondiente a una propagación estable de grieta
J_{Spb}	Valor crítico de la integral J determinado a partir del valor de v_{plmax}
k_1	Rigidez del impactor
k_2	Rigidez de la muestra
K	Factor de intensidad de tensiones
K_C	Valor crítico del factor de intensidad de tensiones o tenacidad a la fractura
K_{IC}	Tenacidad a la fractura en modo I
k	Constante elástica de un muelle
l_0	Longitud inicial
l_p	longitud promedia de fibra
m_{pcf}	Factor de restricción plástica en la punta de la grieta
m_i	Masa del impactor
M	Momento de flexión
M_i	Inversa de la masa del impactor
M_c	Peso de cenizas
M_h	Peso de muestra en agua
M_m	Peso de muestra en aire
MFI	Índice de fluidez másico
MFV	Índice de fluidez volumétrico
n	Exponente de la expresión de Ramberg-Osgood
n_c	Exponente de la ecuación de Avrami
n_H	Constante de la ley de Hertz
P	Carga o fuerza aplicada
P_C	Carga de inicio de propagación de grieta
P_f	Valor final de la carga
P_{max}	Valor máximo de la carga
P_{max}'	Valor máximo de la carga corregido por el coeficiente de restitución
P_L	Carga límite
P_N	Carga normalizada
q	Velocidad de enfriamiento
Q	Módulo elástico de compresibilidad
r_D	Radio de los discos inyectados
r_p^*	Radio promedio de fibra o de partícula
r_p'	Radio de la zona plástica
r_p''	Radio de Irwin en deformación plana
r_p'''	Radio de Irwin en tensión plana
R_i	Radio del impactor

s	Elemento infinitesimal de una contorno cerrado
S	Distancia entre los puntos de apoyo
S_{ij}	Parámetro de separación de la carga para probetas con entalla roma
S_{pb}	Parámetro de separación para crecimiento de grieta
S_{Tg}	Intensidad de la transición vítrea
S_x	Energía libre superficial de la interfaz cristal-fundido
t_{ae}	Tiempo de autoextinción de la llama
t_c	Tiempo de contacto entre impactor y muestra
t_{sc}	Tiempo sin contacto entre el primer y el segundo rebote
$\tan \delta$	Tangente de pérdidas
T	Temperatura
T_c	Temperatura de cristalización
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
T_m^0	Temperatura de fusión en el equilibrio
T_M	Módulo de desgarro
T_{Mmat}	Resistencia a la propagación de la grieta
T_{Vicat}	Temperatura de reblandecimiento Vicat
U	Energía absorbida durante el ensayo
U_{el}	Energía elástica absorbida
U_{ind}	Energía absorbida por la indentación de los puntos de apoyo en la probeta
U_{pl}	Energía plástica absorbida
U_Q	Energía absorbida hasta una fuerza P_Q
U_T	Energía total
U_0	Energía inicial del sistema
v	Velocidad de desplazamiento de las mordazas
v_i	Velocidad de salida del impactor después del primer contacto
v_{ll}	Velocidad de propagación de la llama
v_0	Velocidad teórica del impactor en el momento del contacto
V_h	Fracción volumétrica de huecos
V_m	Volumen molar del fundido
V_p	Fracción volumétrica de carga mineral
V_{p1}	Valor de la fracción volumétrica calculado a partir de la fracción gravimétrica
V_{p2}	Valor de la fracción volumétrica calculado a partir de la densidad
V_p^{max}	Fracción de máximo empaquetamiento de las partículas
W	Anchura de probeta
W_{adh}	Trabajo reversible de adhesión partícula/matriz
W_{cen}	Fracción gravimétrica de cenizas
W_{ext}	Trabajo realizado por la fuerza externa aplicada sobre el material
W_p	Fracción gravimétrica de carga mineral
W_s	Energía de deformación por unidad de volumen
x	Relación entre la longitud de grieta y la anchura de la probeta (a/W)
X_c	Cristalinidad
Y	Factor geométrico dependiente del tamaño de la grieta
α	Coefficiente de la expresión de Ramberg-Osgood
ϵ	Deformación
ϵ_{rot}	Valor de la deformación en el punto de rotura
ϵ_0	Valor de la deformación en el límite elástico

ϵ_y	Valor de la deformación en el punto de cedencia
$\dot{\epsilon}$	Velocidad de deformación
δ	Corrección de Irwin para la longitud efectiva de grieta
γ	Energía libre superficial
ϕ	Parámetro de actividad de nucleación
Φ	Factor geométrico dependiente del tamaño de grieta
η	Factor geométrico relacionando la integral J con la energía y la longitud de grieta
η_{el}	Factor geométrico relacionando la componente J_{el} con la energía elástica y la longitud de grieta
η_{pl}	Factor geométrico relacionando la componente J_{pl} con la energía plástica y la longitud de grieta
σ	Tensión o esfuerzo
σ_0	Valor de la tensión en el límite elástico
σ_c	Valor de la tensión uniforme aplicada en el inicio de la propagación de grieta
σ_D	Tensión de despegue
σ_{eff}	Tensión efectiva de cedencia en la punta de la grieta
σ_{ij}	Componentes del tensor de tensiones.
σ_T	Tensión térmica residual
σ_y	Tensión uniaxial de cedencia
ν	Coefficiente de Poisson
ν_c	Valor del coeficiente de Poisson del compuesto
ν_m	Valor del coeficiente de Poisson de la matriz
ν_p	Valor del coeficiente de Poisson de las partículas
ν_{el}	Desplazamiento elástico
ν_{pl}	Desplazamiento plástico
ν_{plmin}	Límite inferior de la región de enromamiento separable
ν_{plmax}	Límite superior de la región de enromamiento separable
2θ	Angulo de difracción de los rayos X
θ_c	Rotación adicional debida a la presencia de la grieta
ρ	Densidad
ρ_c	Densidad del compuesto
ρ_{liq}	Densidad del líquido
ρ_m	Densidad de la matriz
ρ_m'	Densidad de la matriz corregida
ρ_p	Densidad de la carga mineral
T	Vector de tensión perpendicular a un contorno
Ψ	Factor de la ecuación de Lewis-Nielsen
Δa	Incremento de la longitud de grieta debido a la propagación
Δa_b	Incremento de la longitud de grieta debido al enromamiento
ΔH_{mc}	Entalpía de fusión del material compuesto
ΔH_m	Entalpía de fusión de la matriz
ΔH_0	Valor teórico de la entalpía de fusión del PP
ΔS_m	Entropía molar del fundido
ΔT	Subenfriamiento de la muestra