

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Los hidróxidos de aluminio y de magnesio son minerales cada vez más utilizados como cargas ignifugantes en las formulaciones de determinados plásticos. Este aumento de consumo se engloba dentro de la tendencia actual del mercado llamada “ignifugación libre de halógenos”. La ignifugación de los materiales plásticos es uno de los factores de mayor importancia al nivel de seguridad. En efecto, si hace algunos años las piezas plásticas eran sobretodo piezas de tamaño reducido destinadas esencialmente al mercado del envase, se producen actualmente grandes estructuras con materiales plásticos, por lo que se requiere una buena resistencia al fuego. Otro sector para el cual la ignifugación es un factor crítico es el mercado del recubrimiento de cable, debido al hecho de que la red de cables eléctricos se extiende a lo largo de grandes estructuras (edificios, vehículos,...), por lo que una mala ignifugación podría facilitar la propagación del fuego de un extremo al otro de la estructura. Además, los sistemas de emergencia y de respuesta en caso de incendio requieren el buen funcionamiento de los cables eléctricos.

Hasta los años ochenta, la casi totalidad de la ignifugación de los plásticos era asegurada por compuestos basados en halógenos, esencialmente bromuros y cloruros. Sin embargo, estos aditivos son actualmente muy discutidos debido a la alta toxicidad y corrosividad de los gases que se liberan durante su combustión, asociados además con una elevada producción de humos. Aunque los primeros esfuerzos para obtener una ignifugación libre

de halógenos fueron motivados por una posible publicación de normativas destinadas a restringir e incluso prohibir el uso de los ignifugantes basados en halógenos, no se preve, a nivel europeo, ninguna limitación de este tipo en un corto plazo [Townsend, 1998]. Sin embargo, la tendencia de la ignifugación libre de halógenos sigue siendo de actualidad en Europa, debido esencialmente a la necesidad de los fabricantes de suministrar productos de alto nivel tecnológico y respetuosos del medio ambiente.

Existen varios aditivos ignifugantes susceptibles de sustituir a los compuestos halogenados. La Tabla 1.1 presenta las grandes familias de aditivos ignifugantes, así como sus principales ventajas y inconvenientes.

Tabla 1.1. Principales familias de aditivos ignifugantes [Dufton, 1995].

Ignifugante	Concentración requerida	Ventajas	Inconvenientes
Compuestos bromados o clorados	30-40%	Tradicional, eficaz	Humo, gases ácidos
Intumescentes	25-35%	Sin gases ácidos	Volátil
Fosforados	20-30%	Sin gases ácidos	Higroscópico, partículas gruesas
Hidróxidos de aluminio o de magnesio	60-65%	Sin gases ácidos Sin humo	Concentración elevada

Existen varias razones que inducen a creer que los hidróxidos de magnesio y de aluminio son los mejores candidatos para obtener una ignifugación completa y libre de halógenos. En primer lugar, son los únicos compuestos cuyo mecanismo de ignifugación ha sido totalmente identificado, por lo que se puede garantizar una total inocuidad de sus productos de descomposición. En segundo lugar, el uso de estos hidróxidos permite limitar de manera considerable la emisión de humo, tal y como se puede observar en la Figura 1.1. Finalmente, también se puede considerar una ventaja el hecho de obtener un material plástico con una alta fracción de carga mineral, lo que puede permitir a la economía europea de depender menos del petróleo [CORDIS, 1992].

La principal desventaja de los hidróxidos de magnesio y de aluminio es que se necesita un alto contenido de carga para obtener una ignifugación completa. Esta concentración puede alcanzar niveles del orden del 60-65% en peso [Rothon, 1996], lo que puede provocar importantes modificaciones en el comportamiento mecánico y a la fractura de la matriz polimérica. El estudio de estas modificaciones es de primordial importancia para poder evaluar las posibilidades de aplicación de estos ignifugantes.

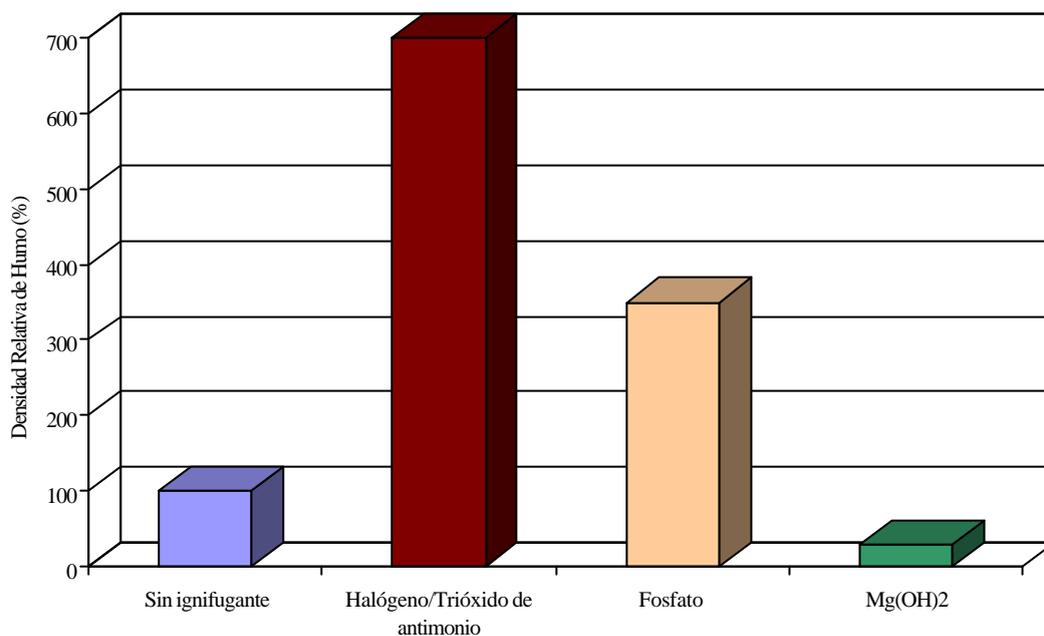


Figura 1.1. Relación de densidad de humo emitido por compuestos de PP con diferentes ignifugantes con la densidad de humo emitido por el PP sólo (Ensayo E-622 Flaming Mode) [Martinswerk, 1998].

Los sistemas polipropileno-carga mineral han sido ampliamente estudiados. Si inicialmente el objetivo de la incorporación de carga mineral era únicamente rebajar el coste del material, se constató rápidamente que la fase mineral permitía igualmente aumentar la productividad, gracias a un aumento de la conductividad térmica del material, y asegurar una mayor estabilidad dimensional del material al limitar la contracción del polipropileno. Se ha observado también que las cargas minerales incrementan la rigidez del polipropileno, permitiendo una reducción del espesor de las piezas. Finalmente, el uso de algunos tipos de carga mineral genera propiedades especiales y totalmente ajenas a las

propiedades de los materiales poliméricos como, por ejemplo, la resistencia al fuego o la conductividad eléctrica.

Las propiedades mecánicas y el comportamiento a la fractura de una pieza de plástico inyectada dependen principalmente de dos factores: las propiedades del material y las condiciones de transformación. En el caso de un material de polipropileno cargado con partículas rígidas, las propiedades mecánicas dependen de una serie de factores que son las propiedades intrínsecas de las dos fases (matriz y carga mineral), la concentración de las fases, la morfología de las partículas (forma y tamaño) así como el nivel de interacción entre partícula y matriz, el cual condiciona el intercambio de esfuerzos entre las dos fases. El nivel de interacción depende de la superficie de contacto entre las dos fases, la cual es función de la morfología de las partículas, y de la afinidad entre las fases. La naturaleza física-química de la carga mineral tiene también un papel importante al actuar ciertas cargas minerales como agentes nucleantes para el polipropileno. La modificación de la estructura cristalina del polímero implica cambios en la respuesta de la matriz, independientemente de la interacción mecánica entre partículas y matriz.

Por otra parte, la estructura del material puede verse fuertemente afectada por las condiciones de transformación. En efecto, las condiciones de enfriamiento determinan la morfología cristalina del material, la cual tiene una influencia considerable sobre sus propiedades mecánicas. Además, el alto nivel de cizalla que existe durante el proceso de inyección favorece la orientación tanto de las macromoléculas como de las partículas. La anisotropía así generada en una pieza inyectada se ve incrementada por el hecho que las condiciones de enfriamiento del material no son homogéneas. La anisotropía repercute en las propiedades mecánicas.

1.1. ANTECEDENTES

El polipropileno isotáctico es un material termoplástico semicristalino, por lo que sus propiedades mecánicas dependen principalmente de su estructura molecular [Monasse, 1995], de su estructura cristalina [Varga, 1995-a] y de la macro-estructura inducida por el proceso de transformación [Fujiyama, 1995], aunque estos tres factores están estrechamente relacionados.

La estructura molecular del polipropileno se puede definir a través de la composición química de la macromolécula (homopolímero/copolímero), de la estereoregularidad y del peso molecular. Los copolímeros de polipropileno son generalmente copolímeros de propileno y etileno donde el propileno está presente en gran mayoría. El tipo de copolímero más utilizada son los copolímeros en bloque, que presentan una mayor resistencia a la fractura que el PP homopolímero, acompañado, sin embargo, de una menor rigidez y resistencia mecánica. La molécula del polipropileno puede ser isotáctica, sindiotáctica o atáctica. Sin embargo, el polipropileno isotáctico (i-PP) es el grado de mayor importancia de un punto de vista técnico y representa la casi totalidad del mercado del polipropileno.

Para un tipo de polipropileno dado, el peso molecular es el parámetro que determina las propiedades del material, aunque estas propiedades se pueden ver también considerablemente afectadas por las condiciones de transformación. Un mayor peso molecular resulta en una mayor rigidez y en un mayor alargamiento del material. Sin embargo, la resistencia a la cedencia se ve reducida por un mayor peso molecular. La resistencia al impacto del polipropileno es mayor para un material de peso molecular elevado [Sugimoto, 1995; Kalay, 1997-a; Ibadon, 1998].

La estructura cristalina del polipropileno se define a través un gran número de parámetros: forma cristalina, contenido de fase cristalina, tamaño de las entidades cristalinas y dimensiones de las esferulitas. La influencia de cada uno de estos factores sobre las propiedades del PP es sin embargo difícil de determinar, al cambiar simultáneamente todos estos factores cuando se modifican las condiciones de transformación. No obstante, Greco y Coppola [1986] mostraron que un aumento de la cristalinidad y del tamaño de esferulita resulta en un aumento del módulo elástico y de la resistencia del material mientras la deformación se ve reducida. Por su parte, Fujiyama [1999-a] reportó que un incremento del tamaño de esferulitas resulta efectivamente en un aumento del módulo pero también en una reducción de la resistencia a la tracción y al impacto Izod. Al nivel del comportamiento a la fractura, la propagación de grieta puede fácilmente iniciarse en las zonas interesferulíticas que son unas regiones de menor resistencia [Varga, 1992]. Hornbogen y Friedrich [1980] demostraron que las grietas se propagan entre las esferulitas de gran tamaño y que la resistencia a la fractura puede ser mejorada reforzando las zonas intercristalinas e interesferulíticas.

La influencia de la cristalinidad sobre las propiedades mecánicas ha sido revisada recientemente por Fujiyama [1999-a]; éste destaca que el módulo elástico y la dureza aumentan linealmente con la cristalinidad mientras que la resistencia al impacto tiende a ser reducida por una mayor cristalinidad.

Otro factor importante en las propiedades del polipropileno es la estructura inducida durante el proceso de transformación. En efecto, se han reportado importantes diferencias entre las propiedades de piezas de PP obtenidas mediante un proceso de baja productividad donde la velocidad de deformación del material fundido es baja, como es, por ejemplo, el moldeo por compresión, y las de piezas obtenidas con el mismo material pero con una alta productividad y, por lo tanto, altos gradientes de cizalla (moldeo por inyección). En este último caso, el flujo de material fundido dentro de la cavidad del molde es complejo. Teniendo en cuenta los intercambios de calor, la alta cizalla al nivel de la pared del molde y la naturaleza del polímero, Tadmor [1974] propuso un modelo para este flujo, el cual ha sido ampliamente aceptado [Bowman, 1981; Murphy, 1988; Gordillo, 2000]. Como puede observarse en la Figura 1.2, el flujo en el frente de avance del material es extensional, lo que permite desenroscar y estirar las macromoléculas cerca de la pared del molde, gracias a la alta cizalla existente en esta zona. Las moléculas así estiradas son rápidamente enfriadas por la baja temperatura del molde, lo que impide la relajación de las moléculas y conserva la orientación. Murphy [1988] utilizó este modelo para explicar la estructura en capas de una pieza inyectada de polipropileno (estructura *piel-núcleo*). Esta estructura está generalmente constituida por tres capas: La primera capa o piel se compone de moléculas de polímero altamente orientadas en la dirección del flujo, con una estructura parecida a la de una fibra [Fujiyama, 1991-a; Kalay, 1997-b]. La segunda capa o capa de cizalla consiste en material también altamente orientado pero en un grado menor respecto a la piel. La tercera capa, el núcleo, está compuesta de esferulitas idealmente no orientadas. El trabajo de Murphy también mostró que la piel de la probeta corresponde a la fracción de material cristalizado durante la etapa de llenado de la cavidad mientras la cristalización de las otras regiones de la pieza ocurre durante las etapas de mantenimiento y refrigeración.

La orientación de las moléculas poliméricas mejora las propiedades mecánicas de la pieza inyectada, respecto a una pieza obtenida por otro proceso. Asimismo, el módulo en tracción, la tensión de cedencia y la dureza aumenta con el espesor de la piel o de la capa

de cizalla [Fujiyama, 1995]. La existencia de las capas orientadas genera una cierta anisotropía en el material.

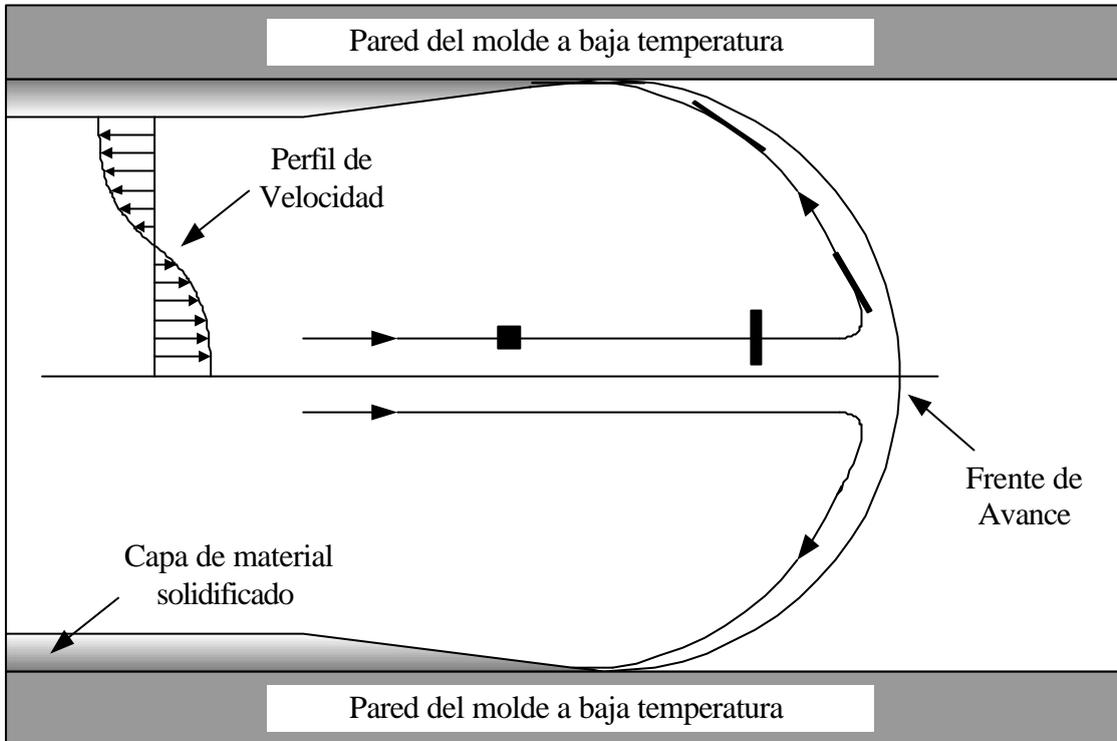


Figura 1.2. Modelización del flujo de plástico fundido durante el proceso de inyección según Tadmor [1974].

En el límite de la piel, la alta cizalla que existe en el flujo de plástico casi solidificado puede resultar en la formación de esferulitas de la fase hexagonal β del polipropileno, las cuales son nucleadas epitaxialmente sobre la banda de cizalla [Murphy, 1988]. En efecto, la densidad de nucleación es tan importante que las esferulitas están obligadas a crecer en una dirección preferencial perpendicular a la dirección del flujo.

La estructura piel-núcleo depende esencialmente de las condiciones de inyección (temperatura del molde, temperatura del fundido, velocidad de inyección, ...). Sin embargo, el peso molecular del polímero también puede afectar esta estructura. En este sentido, Karger-Kocsis [1999-b] reportó que el espesor de la piel aumenta con el peso molecular, con las consecuentes modificaciones de las propiedades de la pieza.

Murphy [1988] destacó que, durante un ensayo de impacto, la existencia de una banda de cizalla con esferulitas de fase β resulta en una baja resistencia a la fractura y que la propagación de grieta inicia cerca de la banda de fase β . La resistencia al impacto se ve mejorada por la desaparición de esta banda de cizalla y el inicio de la fractura se desplaza hacia el centro de la pieza.

De un modo general, el polipropileno sometido a una sollicitación mecánica presenta, a temperatura ambiente y a baja velocidad de deformación, una deformación plástica considerable. En estas condiciones experimentales, el mecanismo principal de deformación plástica del PP consiste en la fluencia por cizalla, aunque algunos autores también observan la existencia de crazing [Narisawa, 1999].

Una particularidad del polipropileno es que, a baja velocidad de deformación, el comportamiento a la fractura se caracteriza por una propagación inestable de la grieta para unos espesores relativamente bajos [Vu-Khanh, 1985 y 1990; Narisawa, 1987], a pesar de la alta deformabilidad plástica que se puede observar en otras condiciones, como son: espesores muy pequeños, altas temperaturas, o en ausencia de grietas. Esta inestabilidad dúctil se debería a la unión de los microvacíos que existen delante la punta de la entalla. Frontini y Fave [1995] reportaron en este sentido que un recocido de las probetas de polipropileno a temperaturas suficientemente altas permite obtener una propagación estable de la grieta. El proceso de recocido consiste en fusiones y recristalizaciones parciales que conducen al crecimiento de entidades cristalinas finas y a la reorganización de las moléculas poliméricas no cristalizadas que existen en las zonas interesferulíticas [Greco, 1988].

Las propiedades de los polímeros cargados con partículas dependen principalmente de las características de los componentes, de la composición, de la interacción entre ambos y de la estructura del polímero [Pukanszky, 1999].

Las características de la carga mineral son, a parte de su composición, la morfología de sus partículas (tamaño y forma) y su naturaleza química superficial, que puede modificarse mediante tratamientos adecuados. La morfología de las partículas está en relación directa con el área superficial específica, es decir, con la cantidad de superficie por unidad de peso que representa la interfaz partícula/matriz y donde van a interactuar las dos fases. Los tratamientos superficiales más empleados consisten en moléculas de

carácter dual, con una parte polar capaz de algún tipo de interacción con la superficie de la carga mineral y un sustituyente orgánico susceptible de interactuar de alguna manera con la matriz de polipropileno. La fuerza de la interacción con la matriz puede variar [Liauw, 1995-a] desde lo justo suficiente para mejorar la mojabilidad de la superficie de la carga mediante la reducción de la energía superficial en el caso de los agentes lubricantes o dispersantes, hasta favorecer el enmarañamiento de las moléculas poliméricas al nivel de la partícula o, en casos extremos, generar verdaderos enlaces químicos con la matriz (agentes de acoplamiento).

La composición de un material consiste en la cantidad en la que las fases involucradas están presentes (contenidos en peso o en volumen) y en la calidad de la mezcla (homogeneidad y dispersión). De modo general, el módulo de Young va aumentando con el contenido de carga mineral mientras que la tensión máxima y el alargamiento a la rotura se ven reducidos. Por otra parte, una mala dispersión de la carga mineral resulta en la formación de aglomerados de partículas rígidas, las cuales provocan generalmente un deterioro de las propiedades mecánicas [Jancar, 1989-a; Nielsen, 1974].

Como se ha comentado previamente, los sistemas PP-carga mineral han sido ampliamente estudiados debido a su interés económico. Aunque la mayor parte de los estudios de sistemas PP-partículas rígidas han sido realizados sobre las cargas con mayor proyección en el mercado del PP cargado, esto es sobre el carbonato cálcico [Jancar, 1988 y 1993; Xavier, 1990-a, 1990-b y 1990-c; Maiti, 1990; Rybnikar, 1991; Demjen, 1997; Orange, 1999] y el talco [Velasco, 1996-b; Xavier, 1990-a; Zihlif, 1991], existen también varios trabajos dedicados a otros tipos de carga mineral: mica [Vu-Khanh, 1985, 1990 y 1992], microesferas de vidrio [Denault, 1988; Meddad, 1997; Asp, 1997; Gordillo, 2000], hidróxidos de magnesio [Jancar, 1989-a, 1989-b y 1991; Hornsby, 1995; Cook, 1996 y 1998; Khunova, 1999] y de aluminio [Liauw, 1995-a, 1995-b, 1996 y 1999; Dubnikova, 1997]. La influencia de la presencia de carga mineral sobre las propiedades de una matriz de polipropileno se puede separar en dos aspectos bien distintos: la modificación de la estructura del material y la interacción mecánica entre partículas y matriz.

La presencia de partículas rígidas en el seno de una matriz polimérica implica cambios importantes en la estructura de la matriz, lo que se traduce en variaciones considerables de sus propiedades mecánicas, independientemente de las interacciones directas entre ambas fases.

Por una parte, las partículas de fase mineral pueden modificar la estructura cristalina de la matriz actuando como sitios de nucleación heterogénea. En este sentido, Maiti y Mahapatro [1990] mostraron que la cristalinidad tiene un papel importante en las propiedades a tracción de compuestos PP/CaCO₃, estableciendo correlaciones directas entre propiedades mecánicas y estructura cristalina. Muchos tipos de carga mineral presentan un efecto nucleante; entre ellas, el talco es la más destacada [Fujiyama, 1991-b y 1992; Alonso, 1997; Velasco, 1996-a], pero también se reportó un efecto nucleante para otras cargas aunque de menor magnitud: CaCO₃ [Kowalewski, 1986; Maiti, 1990; McGenity, 1992], Mg(OH)₂ [Cook, 1996 y 1998] y Al(OH)₃ [Liauw, 1995-c], entre otros. Suele admitirse que, en muchos casos, la acción nucleante de la carga deriva de un crecimiento epitaxial del polímero sobre su superficie. Esta cristalización necesita que la distancia iónica en la red cristalina del mineral sea similar a las dimensiones cristalográficas del cristal de polímero. Este proceso ha sido tratado en detalles por Mauritz *et al.* [Mauritz, 1978] a través de estudios sobre el crecimiento de cristales poliméricos en la superficie de varios substratos orgánicos y inorgánicos. Sin embargo, en el caso del talco, Fujiyama [1992] afirma que la cristalización epitaxial es improbable y que la nucleación resulta de fuertes atracciones entre las partículas de talco y las moléculas de PP.

Rybnikar [1989] observó que en compuestos de PP y talco no aparece una estructura esferulítica normal, sino que se desarrollan estructuras transcristalinas entre partículas de talco adyacentes. Por otra parte, la presencia de partículas puede también favorecer la nucleación inducida por cizalla asociada con las concentraciones de tensiones en la matriz de PP alrededor de las partículas de carga [Karger-Kocsis, 1999-a].

La información existente sobre la influencia de la carga mineral sobre la etapa de crecimiento cristalino es contradictoria. Por un lado, Kowaleski y Galeski [1986], y más recientemente McGenity [1992], afirmaron que la presencia de carga mineral no modifica la velocidad de crecimiento de las esferulitas. De otro lado, Cook y Harper [1998] reportaron que una concentración baja de hidróxido de magnesio produce una velocidad de cristalización alta pero un bajo contenido de fase cristalina mientras que un alto contenido de hidróxido resulta en los efectos opuestos.

Otra influencia de la carga mineral sobre la fase cristalina del polipropileno es la capacidad de promover la formación de un sistema cristalino diferente del sistema

monoclínico α que desarrolla en condiciones normales de refrigeración. Se ha reportado que la wollastonita [Jingjiang, 1990] favorece el crecimiento de la fase β en una matriz de PP. Varga y Ehrenstein [Varga, 1999] han publicado una revisión de las propiedades mecánicas del PP de fase β , destacándose unos valores menores del módulo elástico y de la tensión de cedencia pero sobretodo una mayor tenacidad y energía de fractura respecto a la fase α . Jacoby et al. [1986] explican esta mayor resistencia a la fractura por una interfaz más débil entre la fase cristalina y la fase amorfa del β -PP, lo que resulta en un mayor amortiguamiento mecánico respecto al α -PP.

Finalmente, la presencia de carga mineral modifica las condiciones de transformación del polímero, las cuales tienen una influencia crítica sobre la estructura de la pieza y por lo tanto, sobre sus propiedades mecánicas. Asimismo, aunque las condiciones de transformación sean mantenidas constantes, la presencia de carga mineral implica diferentes condiciones de flujo y de enfriamiento para el polipropileno. Por una parte, las partículas rígidas incrementan notablemente la viscosidad del material fundido, aunque este incremento puede verse reducido por menores niveles de interacción entre partícula y matriz, derivados de un tratamiento superficial adecuado o por un mayor tamaño promedio de partícula [Hornsby, 1994]. Por otra parte, la mayor conductividad térmica del mineral respecto al polímero resulta en un enfriamiento más rápido, el cual influye sobre el proceso de cristalización de la matriz.

Asimismo, al nivel de la estructura piel-núcleo descrita anteriormente, la incorporación de carga mineral conduce a un aumento de la conductividad térmica del material y, por lo tanto, a un mayor espesor de la piel [Gordillo, 2000]. Además, en el caso de partículas anisotrópicas, como el talco [Fujiyama, 1992], la mica [Xavier, 1990-a] o los hidróxidos de magnesio y de aluminio [Cook, 1998; Raymond, 1999], el elevado nivel de cizalla en la zona cerca de la pared de la cavidad del molde no solamente provoca la orientación de las moléculas sino también de las partículas de carga mineral. Fujiyama [1992] mostró, a través de experimentos de recristalización, que la orientación de la matriz desaparece durante el experimento mientras que el mismo material cargado con talco conserva la orientación respecto a las partículas de carga.

El nivel de interacción entre las partículas y la matriz ha sido el objeto de un gran número de estudios, al ser estas interacciones el medio de transferencia de esfuerzos entre ambas fases. Además, la separación o despegue de la interfaz matriz/carga es uno de los

mecanismos de deformación más importantes en los sistemas PP/carga [Kinloch, 1983; Vollenberg, 1988; Pukanszky, 1994], haciendo de la resistencia de esta interfaz un factor clave en el comportamiento del compuesto.

Durante la transformación del material, la adsorción del polímero sobre la superficie de las partículas genera la formación de una interfaz donde las moléculas tienen una movilidad reducida. Vollenberg y Heikens [1989-a y 1989-b] propusieron un modelo para explicar la morfología de la matriz alrededor de las partículas. Este modelo considera la existencia, alrededor de una partícula inorgánica, de dos capas de morfologías diferentes de la de la masa polimérica. La capa interna está constituida por material de alta densidad, el cual se ha contraído en los primeros instantes de la etapa de solidificación. La morfología de la segunda capa es consecuencia de la mayor contracción de la primera capa, por lo que está constituida por material de baja densidad.

La magnitud de las interacciones entre partículas y matriz viene condicionada principalmente por la afinidad entre las dos fases y el área superficial de las partículas. Este último parámetro corresponde a la cantidad de superficie por unidad de peso de la fase mineral a lo largo de la cual pueden interactuar las dos fases y depende principalmente del tamaño de las partículas y de su morfología, aunque también de la porosidad de las partículas [Hornsby, 1995].

La influencia del tamaño de las partículas sobre el comportamiento del material ha sido ampliamente estudiada, aunque la información publicada presenta un gran número de contradicciones. Así, Vollenberg y Heikens [1989-a] reportan que el valor del módulo elástico de varios sistemas polímero/CaCO₃ es independiente del tamaño de partículas cuando se emplea un tratamiento superficial de tipo silano. Por el otro lado, la rigidez de compuestos obtenidos con partículas no tratadas se ha encontrado fuertemente dependiente del tamaño de partículas. Por su parte, Mitsubishi et al. [1985] reportan que un menor tamaño de partícula resulta en mayores valores del módulo elástico y de la tensión de cedencia. Por otro lado, las interacciones limitan el flujo plástico por lo que la deformación es menor. Finalmente, Stricker et al. [1997] reportaron que una mayor relación de tamaño de las partículas implica un mayor incremento de la rigidez del material.

En el caso del polipropileno, no existe una gran afinidad entre las partículas polares de carga mineral y la matriz no polar, por lo que las interacciones entre las dos fases son muy limitadas. Sin embargo, la interfaz se puede modificar, tal y como se comentó anteriormente, mediante un tratamiento superficial adecuado de las partículas.

En este sentido, y aunque de modo general el módulo de Young aumenta con el contenido de carga mientras la resistencia a la tracción disminuye, la modificación de la superficie de las partículas mediante un tratamiento superficial puede resultar en la modificación de la influencia de la carga sobre las propiedades del compuesto. Asimismo, la velocidad de incremento del módulo elástico respecto a la concentración de partículas rígidas depende del nivel de interacciones interfaciales [Mitsubishi, 1985; Jancar, 1989-a]. Por otra parte, Jancar y Kucera [1990-a y 1990-b] reportaron la existencia de una transición dúctil-frágil a un cierto nivel de concentración de carga, en la cual la velocidad de reducción de la resistencia a la tracción aumenta considerablemente. El uso de un tratamiento superficial lubricante permite trasladar esta transición hacia concentraciones más elevadas mientras que el uso de un agente de acoplamiento resulta en un máximo de la resistencia a la tracción. Un tratamiento superficial no adhesivo provoca la reducción del trabajo termodinámico de adhesión, lo que resulta en una reducción de la tensión de despegue.

La información que existe sobre la influencia de la interacción interfacial sobre el módulo elástico es contradictoria. Según unos autores, una mejora de la adhesión conduce a un aumento de la rigidez [Xavier, 1990-c; Velasco, 1996-b]; otras referencias afirman que el módulo es independiente del tratamiento superficial [Liau, 1995-c]. Finalmente, una reducción del módulo elástico ha sido ocasionalmente reportada al aumentar el recubrimiento superficial [Pukanszky, 1989; Demjen, 1997]. Demjen y Pukanszky [1997] explicaron este último fenómeno por la formación de una interfase multicapa con menores propiedades, que permitiría el fácil despegue de las partículas, incluso a baja deformación.

El uso de tratamientos superficiales también permite mejorar o disminuir el efecto nucleante de la carga mineral [Rybnikar, 1991]. Se ha reportado que un agente de acoplamiento de tipo silano permite incrementar la acción nucleante del talco sobre el PP [Velasco, 1996-a]. Cook y Harper [1996] reportaron que un recubrimiento superficial de tipo estearato reduce la acción nucleante del hidróxido de magnesio sobre la matriz de polipropileno.

Finalmente, el uso de tratamiento superficial puede reducir el nivel de orientación de partículas anisotrópicas durante el proceso de inyección [Liu, 1996] y facilitar también la dispersión de las partículas [Hornsby, 1995; Liu, 1996].

Otro factor importante en el comportamiento mecánico de sistemas polímero/partículas rígidas es la concentración de tensiones alrededor de las partículas. En efecto, las inclusiones son conocidas por inducir concentraciones de tensiones en sistemas poliméricos heterogéneos [Goodier, 1933], la magnitud de las cuales depende de la geometría de las partículas, de las propiedades de los componentes y de la adhesión interfacial. Asimismo, un mayor tamaño de partículas produce una mayor concentración de tensiones, al ser implicado un mayor volumen [Nielsen, 1974]. Por otra parte, Riley et al. [1990] reportaron que la concentración de tensiones aumenta con la relación de tamaño de las partículas.

Considerando la resistencia a la fractura, Velasco et al. [1996-b y 1997] reportan que la presencia de talco en una matriz de PP resulta en un ligero aumento de la tenacidad a la fractura debido a la orientación de las partículas anisotrópicas. Por su parte, Gordillo [2000] observó que la resistencia al impacto no se ve afectada por la concentración de microesferas de vidrio entre un 3% y un 26% en peso de carga. Por encima de esta concentración, el factor crítico de intensidad de tensiones se ve fuertemente incrementado por un aumento de concentración de carga. Se explicó este fenómeno por el paso de condiciones de deformación plana a tensión plana relacionado con la caída del valor de la tensión de cedencia.

A baja velocidad de fractura, la incorporación de partículas rígidas a una matriz de polipropileno da lugar a un incremento de la energía necesaria para iniciar la propagación de grieta, hasta un valor de 5% en volumen para microesferas de vidrio [Gordillo, 2000], de 8% para partículas de talco [Velasco, 1996-b] y de 4% para partículas de mica [Vu-Khanh, 1985]. Por otra parte, una mayor adhesión entre partículas y matriz resulta en una reducción de la deformación plástica del material y por lo tanto de la resistencia a la fractura [Velasco, 1996-b y 1997]. Por su parte, Orange [1999] reporta que el proceso de cavitación que sigue al despegue de la interfaz está controlado por la fuerza de enlace entre partícula y matriz.

Debido a la importancia de la contribución de la deformación plástica durante el proceso de fractura de materiales basados en polipropileno, el comportamiento a la fractura de estos materiales se caracteriza generalmente mediante la utilización del concepto de la integral J . Generalmente, el comportamiento a la fractura se estudia a través de la determinación de la curva de resistencia a la propagación de grieta (curva J - R) donde se representa el valor de la integral J en función del incremento de longitud de grieta. La determinación experimental de la curva J - R requiere una medición del incremento de grieta durante el ensayo de fractura. En la mayoría de los estudios publicados, esto se realiza a través del método de múltiples probetas desarrollado por Begley y Landes [1972] y normalizado por ASTM [1981] para metales y ESIS [1991] para materiales poliméricos. En este método se ensayan varias probetas idénticas hasta diferentes niveles de desplazamiento para obtener diferentes niveles de propagación de grieta. Las probetas están posteriormente descargadas y rotas en condiciones de alta fragilidad de manera a medir el incremento de grieta directamente sobre la superficie de fractura.

Debido al gran número de ensayos que requiere este método, lo que implica un consumo elevado de tiempo y de probetas, se ha dedicado un gran esfuerzo al desarrollo de un método alternativo requiriendo un menor número de probetas. El método de normalización de la carga desarrollado por Landes y Herrera [1988] permite determinar la curva de resistencia del material idealmente a través de un único ensayo. En este método, se asume que las propiedades de deformación siguen una curva reproducible en la cual la carga, el desplazamiento y la longitud de grieta están relacionados de manera única. Considerando el trabajo de Ernst et al. [1979 y 1981] se puede asumir que la carga es separable en dos funciones independientes y multiplicativas, que dependen respectivamente de la geometría y del desplazamiento plástico. La clave del método de normalización reside por lo tanto en la determinación de dichas relaciones.

Al conocerse las expresiones de la función de geometría para las geometrías de probetas normalizadas más comunes [Sharobeam, 1991], el principal interés del método de normalización consiste en la determinación de la relación entre la carga y el desplazamiento plástico. Para ello, el método asume una forma funcional con unas constantes de valor desconocido para la curva de calibración de la carga normalizada frente al desplazamiento plástico y determina dichas constantes en los puntos donde se conocen simultáneamente los valores de la carga, del desplazamiento y de la longitud de grieta. Una vez la relación entre carga, desplazamiento y longitud de grieta está

completamente definida, se puede determinar el valor de la longitud de grieta en cada instante del ensayo de fractura.

Aunque el método de normalización se ha aplicado inicialmente a materiales metálicos [Landes, 1988; Sharobeam, 1991, 1993-a y 1993-b; Landes, 1991], se ha aplicado también con éxito a diferentes tipos de materiales poliméricos, tanto amorfos (ABS [Bernal, 1995], PS modificado con un elastómero [Bernal, 1996], PVC [Che, 1997], PC [Landes, 1993] y nylon amorfo reforzado [Zhou, 1994]) como semicristalinos (PA66 [Zhou, 1994], MDPE [Garcia-Brossa, 1999] y un PP con un tratamiento térmico [Bernal, 1996]. El procedimiento del método ha sufrido varias modificaciones desde su desarrollo por Landes y Herrera. Varias formas funcionales han sido propuestas para describir la función de deformación. Además, varias correcciones han sido introducidas al nivel de los puntos de calibración, para tener en cuenta las variaciones de longitud de grieta asociadas al enroscamiento de la punta de la grieta. [Landes, 1991]. Sin embargo, existe todavía mucha contradicción respecto a la eficacia de los diferentes procedimientos de aplicación del método de normalización de la carga.

1.2. OBJETIVOS

La presente tesis pretende contribuir al conocimiento microestructural y a los mecanismos de deformación y fractura de compuestos de polipropileno con hidróxidos de aluminio y de magnesio, moldeados por inyección. Asimismo se ha pretendido contribuir al desarrollo del método de normalización de la carga como herramienta útil para la caracterización del comportamiento a fractura de materiales poliméricos cargados con partículas.

Debido al gran número de variables que influyen sobre las propiedades de materiales compuestos PP-carga mineral, el ámbito de la presente tesis se ha limitado, en primer lugar, al estudio de la influencia de la concentración de carga, y en segundo lugar a la influencia de determinadas características de la carga. Dichas características consisten básicamente en la naturaleza química del hidróxido y en el tamaño promedio, la morfología y el tratamiento superficial de las partículas.

Para ello, se prepararon mezclas basadas en polipropileno homopolímero isotáctico y copolímero y diferentes grados comerciales de hidróxidos de magnesio y de aluminio de diferentes características. De modo general, las condiciones de preparación de las mezclas por extrusión y de producción de las probetas mediante moldeo por inyección fueron lo más similar posible para todos los materiales preparados, para no introducir variables suplementarias en el estudio.

Debido a la naturaleza viscoelástica de los materiales poliméricos, tanto la caracterización mecánica como el estudio de la fractura fueron realizadas a diferentes velocidades de deformación.

El presente trabajo se estructura en cuatro partes principales:

- a) La primer parte consiste en la preparación y la caracterización inicial de los diferentes materiales PP-hidróxido. La preparación de mezclas incluye la dispersión de los diferentes tipos de partículas de carga mineral en el seno de las matrices poliméricas y la posterior obtención de probetas normalizadas para la realización de ensayos. La caracterización inicial abarca la determinación de las fracciones en peso y en volumen de fase mineral, densidad de los materiales cargados, índice de fluidez, temperatura de reblandecimiento Vicat y de deformación por calor (HDT) y finalmente, una caracterización básica de la resistencia a la llama.
- b) En la segunda parte de la tesis, se caracteriza la microestructura de los materiales preparados y se estudia la influencia de la presencia de la carga mineral sobre dicha estructura. En primer lugar, la estructura cristalina de los compuestos, y la acción nucleante de las cargas minerales se caracterizan mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). También se estudia la orientación de las partículas de carga y de la fracción cristalina de la matriz mediante Difracción de los Rayos X (WAXD). Finalmente, se lleva a cabo una caracterización mediante Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA).
- c) La tercera parte del trabajo consiste en una caracterización mecánica de los materiales, la cual se discute en base a la estructura observada. Los ensayos a baja velocidad de deformación se realizan a tracción, al ser esta configuración la más

crítica para los materiales poliméricos. La caracterización mecánica se completa con ensayos de indentación y flexión por rebote a alta velocidad.

- d) La cuarta parte de la tesis trata de la resistencia a la fractura. Se aplica, en primer lugar, la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM) a la fractura a alta velocidad por impacto con el fin de determinar la tenacidad a la fractura y la energía de fractura de los compuestos en estas condiciones. Asimismo, a baja velocidad, se emplea el concepto de la integral J . Para ello, se han construido las curvas de resistencia J - R empleando el método de múltiples probetas. Asimismo, se utiliza y discute el método de normalización de la carga, el cual permite construir la curva de resistencia J - R idealmente a partir de un único ensayo de fractura. Una atención particular ha sido dedicada a la determinación de las condiciones adecuadas de aplicación de este método para los materiales estudiados en esta tesis. El estudio de los micromecanismos de fractura se completa mediante el análisis de las superficies de fractura mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).