

CAPÍTULO V

RESULTADOS

5. RESULTADOS

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos. El capítulo se ha dividido en cuatro grandes partes: la caracterización preliminar, la caracterización estructural, el comportamiento mecánico y la resistencia a la fractura. Para facilitar la conexión entre los resultados y el procedimiento experimental, este capítulo está construido de manera similar al capítulo precedente.

5.1. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR

A continuación se presentan los resultados de la caracterización preliminar de los materiales. Esta caracterización tiene una gran importancia al tratarse de conocer los materiales compuestos que han sido preparados. Por ello, la primera parte de este apartado consiste en establecer con precisión los contenidos de carga mineral, tanto máscicos como volumétricos, de los materiales, así como su densidad. En una segunda etapa, se determinan varios parámetros de relevante interés a nivel industrial, como son el Índice de Fluidez (MFI) y las temperaturas de reblandecimiento Vicat y de deformación por calor (HDT). Finalmente, y aunque el estudio de la eficacia de los hidróxidos de aluminio y magnesio como ignifugantes para el PP no sea uno de los objetivos de la presente tesis, se

realizó una caracterización de la resistencia a la llama de los materiales estudiados, a través de unos ensayos normalizados sencillos.

5.1.1. Contenido en peso de carga mineral

El contenido de carga mineral ha sido determinado a partir del contenido de cenizas del material, el cual ha sido corregido para tener en cuenta la pérdida de agua de los hidróxidos de magnesio y de aluminio a la temperatura del ensayo (Apartado 4.1.1). Las concentraciones en peso así determinadas, W_p , vienen dadas en la Tabla 5.1. Se puede observar que las concentraciones efectivas de carga mineral son muy cercanas a los valores nominales.

Tabla 5.1. Concentración en peso de carga mineral.

Material	Concentración en peso, W_p (%)
H2H5	1.42 ± 0.30
H10H5	11.43 ± 0.51
H20H5	21.31 ± 0.01
H40H5	39.85 ± 0.70
H60H5	59.62 ± 0.16
H40H5L	40.18 ± 0.83
H40H5KV	40.25 ± 1.63
H40OL	39.80 ± 0.01
H40ON	39.56 ± 0.18
B40H5L	40.87 ± 0.26
B60H5L	60.47 ± 0.73

Durante la combustión de las muestras, se ha podido tener una primera idea de la eficacia de los retardantes de llama. En efecto, los materiales sin cargar arden fácilmente, con una gran llama amarilla y una liberación importante de humo, mientras que, en el caso de los materiales muy cargados (60%), la combustión del material se realiza sin llama, con una producción de humo blanco muy limitada. El caso intermedio es observable con los

materiales cargados con un 40% en peso, donde la combustión del material consiste en una alternancia entre ignición y ahogamiento de la llama.

5.1.2. Densidad de los compuestos

Los valores de la densidad de los materiales compuestos, obtenidos por el método de la balanza hidrostática (descrito en el apartado 4.1.2), se presentan en la Tabla 5.2. Como cabía esperar, la densidad aumenta con el contenido de carga debido a la mayor densidad de la carga mineral. El tratamiento superficial de los grados H5L y H5KV no influye de manera significativa sobre la densidad del material, mientras que el uso de hidróxido de aluminio resulta en valores menores de densidad.

Tabla 5.2. Valores de la densidad de los compuestos.

Material	Densidad ρ (g/ml)
HPP	0.902 ± 0.001
H2H5	0.917 ± 0.001
H10H5	0.971 ± 0.002
H20H5	1.033 ± 0.001
H40H5	1.181 ± 0.002
H60H5	1.403 ± 0.008
H40H5L	1.181 ± 0.003
H40H5KV	1.185 ± 0.002
H40OL	1.166 ± 0.001
H40ON	1.156 ± 0.003
BPP	0.900 ± 0.001
B40H5L	1.183 ± 0.002
B60H5L	1.424 ± 0.001

5.1.3. Fracción volumétrica de carga mineral

Los valores de la fracción volumétrica de carga mineral han sido obtenidos de dos maneras diferentes. Por una parte, se ha determinado el contenido en volumen, V_{p1} , a partir del valor de contenido en peso y de la densidad del compuesto, usando la ecuación (4.5). Por otra parte, se ha determinado el valor V_{p2} directamente de la densidad del compuesto y de la densidad de las diferentes fases (ecuación (4.6)). Se han utilizado valores de las densidades de las diferentes fases minerales de $\rho(\text{Mg}(\text{OH})_2)=2.38$ g/ml y $\rho(\text{Al}(\text{OH})_3)=2.42$ g/ml. En lugar de utilizar el valor teórico de la densidad del polipropileno, se ha utilizado el valor de ρ_m determinado experimentalmente, por lo que el valor de V_{p2} es un valor semiempírico. En efecto, al tratarse de un polímero semicristalino, el valor de la densidad del PP es muy sensible a la cristalinidad así como al peso molecular. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 5.3, acompañados de los valores de la densidad corregida, ρ_m' y de la fracción volumétrica de huecos, V_h .

Tabla 5.3. Valores de concentración en volumen de carga mineral.

Material	V_{p1} (%)	V_{p2} (%)	ρ_m' (g/ml)	V_h (%)
H2H5	0.55	1.01	0.909	-0.77
H10H5	4.67	4.67	0.902	0.01
H20H5	9.25	8.86	0.896	0.63
H40H5	19.77	18.88	0.885	1.47
H60H5	35.15	33.90	0.873	2.05
H40H5L	19.94	18.88	0.882	1.74
H40H5KV	20.04	19.15	0.885	1.46
H40OL	19.18	17.49	0.868	3.00
H40ON	18.90	16.73	0.861	3.64
B40H5L	20.31	19.12	0.878	2.13
B60H5L	36.18	35.41	0.882	1.41

Se puede observar que el valor de la fracción volumétrica V_{p1} es superior al valor V_{p2} , excepto para el H2H5, debido probablemente a la importancia del error relativo asociado con el valor de W_p . El hecho es que el valor de densidad de la matriz determinado con una

probeta de PP sin cargar puede ser diferente del valor de la densidad de la matriz de una probeta cargada, debido a la influencia del hidróxido sobre la fase cristalina del PP.

Los valores obtenidos para la fracción volumétrica de huecos en compuestos cargados con son relativamente bajos y del mismo orden que los reportados por Jancar [1989-a] para compuestos PP-Mg(OH)₂. La evolución de la densidad corregida con el contenido de carga mineral se enseña en la Figura 5.1. La densidad de la matriz disminuye de manera lineal con el contenido de carga. Por otra parte, el uso de un tratamiento superficial no presenta una influencia notable sobre el valor de ρ_m' . No obstante, la densidad corregida presenta una cierta dependencia de la naturaleza química del hidróxido y del tamaño promedio de partículas, al observarse que el uso de hidróxido de aluminio y el mayor tamaño del grado ON resultan en una mayor reducción de la densidad.

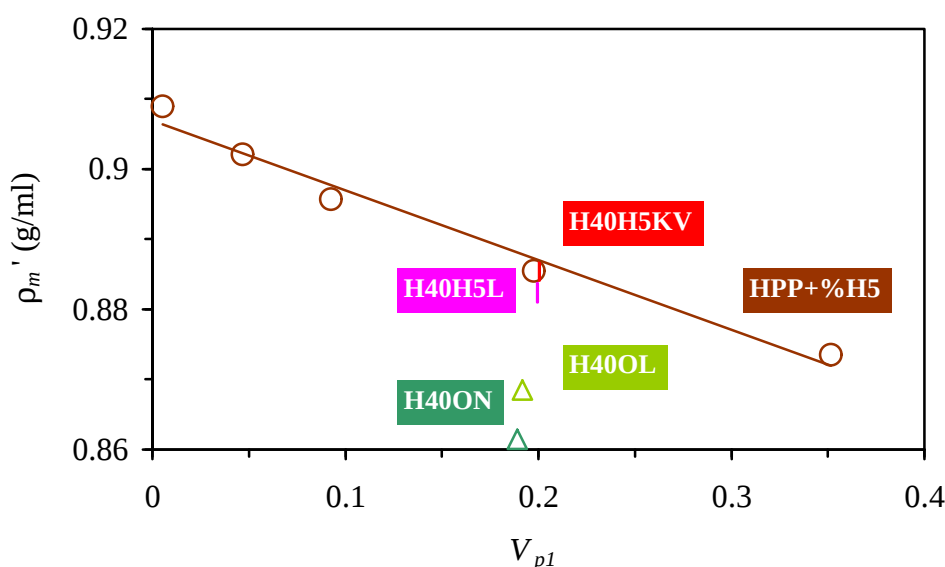


Figura 5.1. Evolución de la densidad corregida de la matriz con el contenido de carga mineral.

La reducción de la densidad de la matriz con el contenido de carga mineral se debe al aumento de la fracción volumétrica de huecos. La generación de huecos se debe a dos fenómenos distintos: por una parte, debido a la baja mojabilidad de la superficie fuertemente energética de los hidróxidos por el polipropileno no polar, se forman huecos en la interfaz partícula/matriz. El número de huecos aumenta con la cantidad de interfaz en el material, es decir, con la cantidad de carga mineral. Por otra parte, debido a la

inmovilización de la matriz en la superficie de las partículas de hidróxido, la contracción del material puede llegar a provocar una insuficiencia de volumen de polímero, por lo que, lejos de las partículas, la matriz no consiga llenar el espacio disponible, generando así zonas de menor densidad, o incluso huecos. En el caso del material cargado con ON, el mayor tamaño de partícula implica un menor número de partículas en el material respecto a los materiales cargados con H5, H5L, H5KV y OL. La distancia entre cada partícula es entonces mayor y la falta de volumen de matriz es más importante.

En el caso de los materiales compuestos con matriz de PP copolímero, se puede observar que el valor de la densidad corregida se ve poco modificado por un aumento de concentración de hidróxido de magnesio. Esto se debe a la menor cristalinidad de la matriz copolimérica y a la menor actividad de nucleación del Magnifin H5L frente a la del H5 (como se observa más adelante durante la caracterización microestructural).

Debido a la inaproximación existente en el cálculo del valor de la densidad del compuesto a partir del de la matriz, se utilizará, a continuación, el valor de la fracción volumétrica obtenido a partir del contenido en peso y de la densidad del compuesto, $V_p=V_{p1}$.

5.1.4. Índice de fluidez (MFI)

Se ha determinado el índice de fluidez de los materiales a 230°C y con una carga de 2160g, tal y como se ha descrito en el apartado 4.1.4. Para cada material, se ha determinado el valor del índice de fluidez antes y después del proceso de inyección, con el fin de evaluar la posible degradación de la matriz polimérica durante el proceso de transformación. Asimismo, se ha determinado el valor del índice de fluidez volumétrico (MFV), a partir del valor del MFI y de la densidad del fundido, la cual se calcula a través de la ley de las mezclas, utilizando un valor de $\rho(230^\circ\text{C})=0.738 \text{ g/ml}$ o $\rho(190^\circ\text{C})=0.760 \text{ g/ml}$ para el HPP.

Los valores así obtenidos vienen presentados en la Tabla 5.4 y la evolución de los valores con la concentración de carga se muestra en la Figura 5.2. En el caso de los materiales cargados con hidróxido de aluminio, el índice de fluidez se ha determinado a 190°C debido a la baja temperatura de descomposición térmica de esta carga mineral ($\approx 190\text{-}200^\circ\text{C}$).

Tabla 5.4. Valores del índice de fluidez antes y después del proceso de moldeo por inyección.

Material	MFI _{antes} (g/10min)	MFI _{después} (g/10min)	MFV _{antes} (ml/10min)
HPP	5.73 ± 0.14	5.75 ± 0.14	7.76 ± 0.19
H2H5	5.37 ± 0.06	5.53 ± 0.04	7.21 ± 0.01
H10H5	5.14 ± 0.12	5.31 ± 0.09	6.42 ± 0.15
H20H5	4.58 ± 0.09	4.82 ± 0.06	5.29 ± 0.10
H40H5	3.46 ± 0.21	3.30 ± 0.12	3.40 ± 0.21
H60H5	0.66 ± 0.07	1.36 ± 0.14	0.53 ± 0.06
H40H5L	4.21 ± 0.06	---	4.12 ± 0.06
H40H5KV	6.96 ± 0.30	---	6.81 ± 0.29
HPP*	2.19 ± 0.02	2.20 ± 0.01	2.88 ± 0.03
H40H5*	1.69 ± 0.03	---	1.61 ± 0.03
H40H5L*	1.94 ± 0.04	---	1.85 ± 0.04
H40H5KV*	2.70 ± 0.04	---	2.58 ± 0.04
H40OL*	1.50 ± 0.01	1.70 ± 0.04	1.44 ± 0.01
H40ON*	1.66 ± 0.01	1.83 ± 0.02	1.59 ± 0.01
BPP	3.33 ± 0.08	---	---
B40H5L	3.24 ± 0.04	---	---
B60H5L	1.65 ± 0.17	---	---

* Medido a 190°C y con 2160g.

La fluidez disminuye a medida que aumenta el contenido de carga mineral, debido a la contribución de la carga mineral (la cual tiene, en realidad, un valor infinito). Es importante tener en cuenta que el índice de fluidez se refiere al flujo gravimétrico de material. La caída de la fluidez es todavía más importante si se considera el Índice de Fluidez Volumétrico (MFV), debido a la mayor densidad de los materiales con carga.

Por otra parte, el uso de grados de carga mineral con tratamiento superficial de tipo lubricante induce un incremento del índice de fluidez [Hornsby, 1994], el cual resulta

muy evidente en el caso del *Magnifin* H5KV, llegándose a superar el valor del MFI del polipropileno puro.

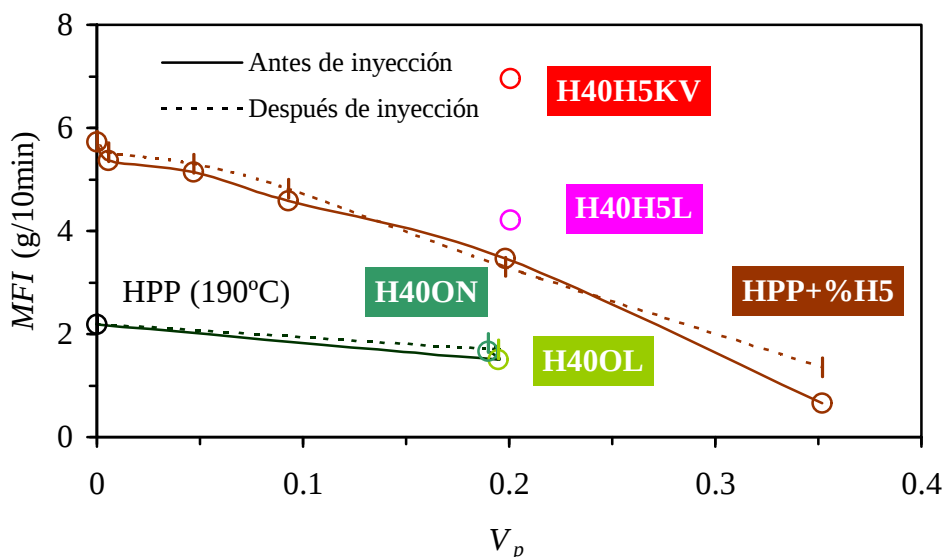


Figura 5.2. Evolución del MFI con el contenido de carga, antes y después del proceso de inyección. (La desviación estándar es del orden del tamaño de puntos utilizado).

Considerando los materiales cargados con hidróxido de aluminio, se puede observar que el índice de fluidez se ve también reducido por la presencia de carga mineral. De hecho, esta reducción es todavía más pronunciada que la observada para el material obtenido con hidróxido de magnesio no tratado. Se puede observar que la fluidez del material se ve ligeramente favorecida por un mayor tamaño de partículas. En efecto, cuando mayor es el tamaño de partículas, menor es el área superficial específica. El grado de interacción entre las partículas y la matriz es por lo tanto más limitado, resultando en una menor restricción al flujo de material fundido.

Se puede observar además que la reducción del índice de fluidez por la presencia de carga mineral es menor en el caso de los materiales a base de copolímero, debido en parte, al tratamiento superficial de la carga mineral de estos compuestos (H5L).

Finalmente, como es de esperar, el proceso de moldeo por inyección resulta en una tendencia general de ligero aumento del valor del índice de fluidez respecto al material

antes de inyectar. Esto se debe a la rotura de las macromoléculas debida a la alta temperatura y a la cizalla aplicada al material durante el proceso de transformación. Sin embargo, la magnitud del aumento del valor de MFI es muy pequeña para la mayoría de los materiales, excepto para el H60H5, cuyo valor de MFI aumenta notablemente después de la inyección. Se tiene que considerar que las partículas de carga mineral, y sobre todo la ausencia de tratamiento superficial, promueven la fricción en el interior del flujo de material, incrementando la degradación del material. Sin embargo, es muy frecuente que los materiales con muy baja fluidez presentan variaciones importantes del valor de MFI, por lo que se considera que la degradación del H60H5 es limitada.

5.1.5. Temperatura de reblandecimiento Vicat

El valor de la temperatura de reblandecimiento Vicat se ha determinado según el método A de la norma UNE-53118, a saber, con una carga de 9.81 N y una velocidad de calentamiento de 120°C/h (ver apartado 4.1.5). Los valores obtenidos vienen presentados en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Valores de temperatura de reblandecimiento Vicat.

Material	Temperatura Vicat (°C)
HPP	159.0 ± 0.6
H2H5	159.1 ± 0.5
H10H5	159.2 ± 0.3
H20H5	159.8 ± 0.5
H40H5	160.5 ± 0.9
H60H5	161.0 ± 0.3
H40H5L	158.8 ± 0.9
H40H5KV	158.5 ± 0.4
H40OL	160.2 ± 0.3
H40ON	159.3 ± 0.5

La evolución de la temperatura de reblandecimiento Vicat con el contenido de carga se representa en la Figura 5.3, para los materiales en base a HPP. El valor de la temperatura de reblandecimiento aumenta a medida que se añade carga mineral sin tratamiento superficial. Sin embargo, se puede observar que hasta un 10% en peso de carga mineral, este aumento es muy limitado. Por encima de esta concentración, el aumento se hace más pronunciado. El aumento de la temperatura Vicat con el porcentaje de carga se debe al ligero desplazamiento del intervalo de fusión del PP en estos compuestos. En este sentido, la evolución de la temperatura Vicat con el contenido de hidróxido de magnesio es similar a la evolución de la temperatura de fusión, como se puede ver en la caracterización microestructural.

El valor de la temperatura Vicat se ve afectado por el tratamiento superficial y por el tamaño de partícula, al llegar a ser este valor incluso inferior a la temperatura de reblandecimiento del polipropileno puro. Aquí de nuevo, la explicación debe buscarse en la menor temperatura de fusión de los grados recubiertos (ver Apartado 5.2.1).

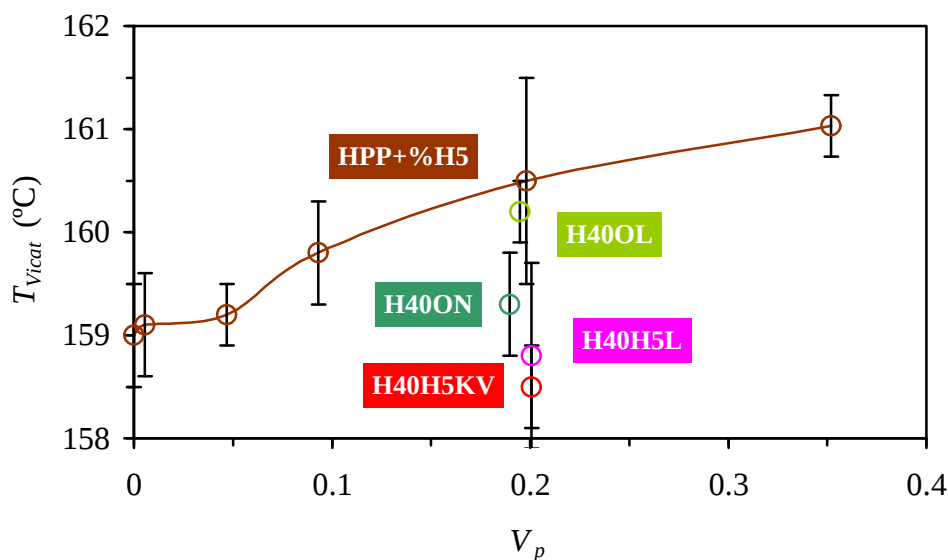


Figura 5.3. Evolución de la temperatura de reblandecimiento Vicat con el contenido de carga mineral.

Finalmente, se observa que la adición de hidróxido de aluminio resulta en un valor de temperatura Vicat muy cercano al valor obtenido con el hidróxido de magnesio de características similares.

5.1.6. Temperatura de deformación por calor HDT

La resistencia a la deformación por calor de los materiales se caracteriza también a través de la determinación de la temperatura HDT. Los valores presentados en la Tabla 5.6. han sido obtenidos mediante el método A de la norma UNE 53-075, esto es, con una tensión aplicada de 1.8 MPa, y una velocidad de calentamiento de 120 °C/h, tal y como viene descrito en el apartado 4.1.6. La evolución de los valores con el contenido de carga viene representada en la Figura 5.5.

Tabla 5.6. Valores de la temperatura de deformación por calor.

Material	Temperatura HDT (°C)
HPP	70.3 ± 0.9
H2H5	80.0 ± 0.4
H10H5	93.1 ± 0.7
H20H5	112.5 ± 0.2
H40H5	115.1 ± 0.7
H60H5	123.8 ± 0.7
H40H5L	83.9 ± 1.8
H40H5KV	92.5 ± 1.9
H40OL	116.5 ± 0.7
H40ON	114.2 ± 0.3
BPP	54.2 ± 0.7
B40H5L	66.7 ± 1.5
B60H5L	74.0 ± 1.0

Se puede observar que el valor de temperatura de deformación por calor es más sensible a la presencia de carga mineral que la temperatura de reblandecimiento Vicat, al ser mayor la diferencia de temperaturas HDT entre cada material. Aunque el error experimental es del mismo orden que el error reportado para la temperatura Vicat, es totalmente despreciable en este caso frente a las variaciones del valor de HDT.

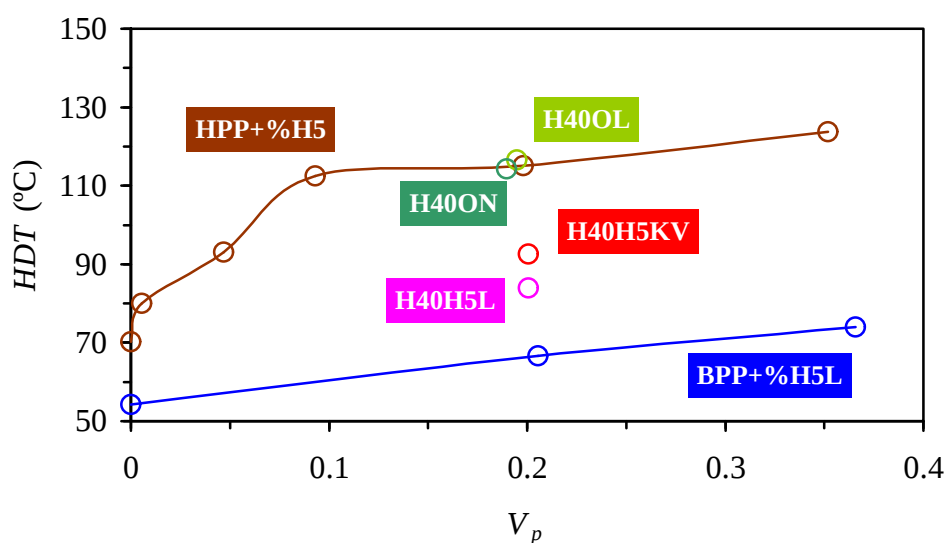


Figura 5.4. Evolución de la temperatura HDT con el contenido de carga. El tamaño de los puntos es indicativo de la desviación estándar.

Considerando la evolución de la HDT del homopolímero con el contenido de H5, se puede observar que existe una transición situada entre el 10% y el 20% en peso, tal y como se ha encontrado para la temperatura Vicat. Sin embargo, en el caso del HDT, el valor obtenido aumenta rápidamente con la concentración de carga por debajo de la concentración crítica mientras que el aumento se hace más suave para niveles mayores de carga.

El aumento de la temperatura HDT con el contenido de carga se debe principalmente al aumento de la rigidez del material asociado con el porcentaje de carga mineral y con el

eventual aumento de la cristalinidad. La transición comentada anteriormente surgiría como una suma de estos dos mecanismos de refuerzo.

En el caso de los materiales cargados con un 40% en peso de partículas no tratadas, el valor obtenido de HDT es independiente de la naturaleza química del hidróxido y del tamaño de partículas.

Por otra parte, el uso de tratamientos superficiales resulta en una disminución de HDT respecto a los compuestos con carga sin tratar debido a la menor acción nucleante de la carga, como se demostrará más adelante, así como a la reducción de las interacciones en la interfaz responsables de la restricción de la deformación de la matriz.

Finalmente, se puede notar que el aumento de HDT de los materiales cargados con H5L ha resultado independiente del tipo de matriz, homopolimérica o copolimérica, pues se observa el mismo incremento al pasar de HPP a H40H5L que de BPP a B40H5L.

5.1.7. Resistencia a la llama

La acción ignifugante de las diferentes cargas minerales utilizadas ha sido ampliamente estudiada en el caso de los hidróxidos de magnesio [Rothon, 1996; Hornsby, 1996; Chiu, 1998] y de aluminio [Karaivanova, 1997] estableciéndose unos mecanismos de ignifugación bien definidos [Troiztch, 1990]. En esta tesis, se ha procedido a un pequeño estudio de la evolución de la resistencia a la llama de los materiales preparados. Para ello, se han utilizado los ensayos descritos en las normativas de Underwriters Laboratories (UL94), tanto el ensayo de combustión vertical, para determinar la capacidad del material a autoextinguirse, como el ensayo de combustión horizontal, para caracterizar la velocidad de propagación de la llama a lo largo del material, ambos descritos en el apartado 4.1.7.

5.1.7.1. Ensayo de combustión vertical

El ensayo correspondiente a las clasificaciones UL94-V0, V1 y V2 consiste en determinar el tiempo en el cual el material llega a autoextinguirse después de dos aplicaciones sucesivas de la llama de un Bunsen. Los valores promedios del tiempo de autoextinción,

t_{ae} , de los materiales vienen presentados en la Tabla 5.7 [Morhain, 1997 y Velasco, 1998-e]. Los materiales ensayados no presentaron, en ningún caso, una incandescencia persistente, lo que es uno de los requisitos de atribución de las clasificaciones UL94.

Como cabía esperar, los únicos materiales en obtener la clase UL94-V0 son los materiales cargados con un 60% en peso de carga mineral, a saber, H60H5 y B60H5L. Para los demás materiales, la combustión de la probeta se interrumpió voluntariamente al cabo de 60 s, al ver que la combustión iba a ser completa. Además, se observó que la combustión iba acompañada por la caída de gotas ardientes, fenómeno que es muy pronunciado para las poliolefinas.

Tabla 5.7. Tiempos de autoextinción en posición vertical y clasificación UL94.

Material	t_{ae} (s)	Clase UL94
HPP	> 60	s.c.
H2H5	> 60	s.c.
H10H5	> 60	s.c.
H20H5	> 60	s.c.
H40H5	> 60	s.c.
H60H5	4	V-0
H40H5L	> 60	s.c.
H40H5KV	> 60	s.c.
H40OL	> 60	s.c.
H40ON	> 60	s.c.
BPP	> 60	s.c.
B40H5L	> 60	s.c.
B60H5L	1	V-0

s.c.: sin clasificación

Se puede notar, además, que la autoextinción fue mucho más rápida en el caso del material basado en copolímero, B60H5L, donde la llama se extingue en el momento de quitar el Bunser, respecto al material basado en homopolímero, H60H5. Esto se debe

principalmente a la ligeramente mayor concentración de carga del B60H5L (ver Tabla 5.1). Destaca de esta manera que, en el límite de concentración necesaria para obtener una ignifugación total, una pequeña variación del contenido de ignifugante puede resultar en una modificación importante de la resistencia a la llama.

5.1.7.2. Ensayo de combustión horizontal

El ensayo de combustión horizontal descrito en el apartado 4.1.7. tiene como principal objetivo la cuantificación de la velocidad de propagación de la llama a lo largo de una probeta, la cual se sitúa en posición horizontal para no verse afectada la propagación por los gases combustibles que suben o por las gotas ardientes que caen.

Los valores obtenidos de la velocidad de propagación de la llama, v_{fl} , están reportados en la Tabla 5.8 [Morhain, 1997; Velasco, 1998-e], acompañados por la clasificación UL94 correspondiente.

Tabla 5.8. Velocidad de propagación de la llama en posición horizontal.

Material	v_{fl} (mm/min)	Clase UL94
HPP	18.2	HB
H2H5	17.4	HB
H10H5	17.1	HB
H20H5	15.6	HB
H40H5	9.8	HB
H60H5	a.e.	HB
BPP	23.6	HB
B25H5L *	21.2	HB
B35H5L *	17.4	HB
B40H5L	15.6	HB
B55H5L *	a.e.	HB
B60H5L	a.e.	HB

* Materiales adicionales utilizados únicamente para este ensayo

Se ha representado la evolución de la velocidad de propagación de la llama en función del contenido de carga mineral en la Figura 5.5.

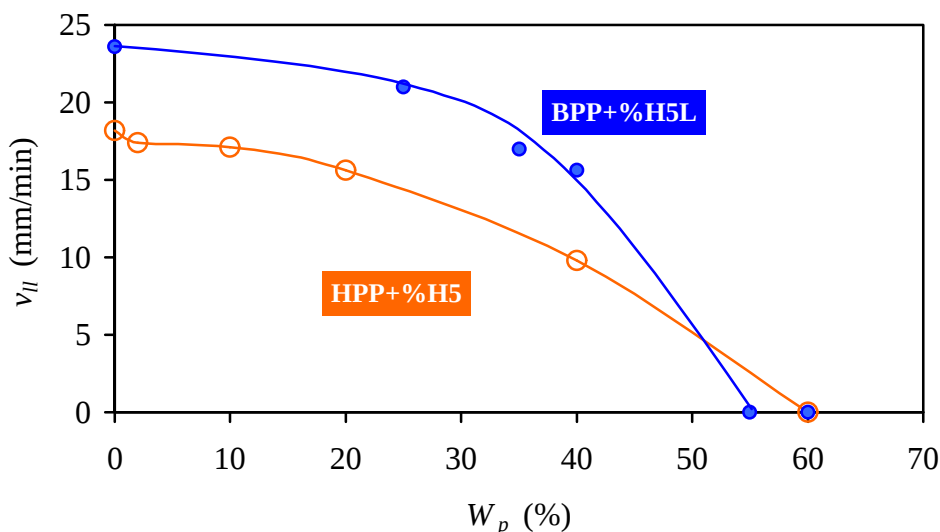


Figura 5.5. Velocidad de propagación de la llama en función del contenido de carga mineral en peso.

En el caso de los materiales cargados con 55-60% en peso de partículas, la llama se autoextinguió antes de llegar a la mitad de la probeta. Para todos los materiales compuestos preparados, la velocidad de propagación de la llama no supera los 38 mm/min, por lo que todos los materiales, incluso el polipropileno sin cargar, han obtenido la clasificación UL94-HB. Aunque esta clasificación parece poca selectiva, los valores muestran que, si la velocidad de propagación de llama se ve poco afectada por bajos contenido de retardante de llama, su valor cae de manera rápida a partir de los 40% en peso.

5.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante el estudio de la estructura de los materiales, con un especial hincapié sobre la influencia de la carga mineral sobre dicha estructura. Esta caracterización es de capital importancia pues es conocida la gran dependencia que existe entre las propiedades de estos materiales y su microestructura [Pukanszky, 1999]. Para ello se consideran dos niveles principales de estructura: la estructura cristalina de la matriz (microestructura) y la macroestructura de la pieza inducida en el moldeo por inyección. Se estudia en primer lugar, la influencia de las diferentes cargas sobre la estructura cristalina del polipropileno. Después, se caracteriza la anisotropía y la heterogeneidad de las probetas obtenidas por inyección

5.2.1. Efecto de los minerales sobre la cristalinidad del PP

El estudio de la actividad nucleante de las cargas sobre la cristalinidad del PP se realizó mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) aplicando el procedimiento de Dobrev [1991]. Tal como viene explicado en el apartado 4.2.1, cada muestra de material fue sometida a varios procesos de cristalización desde 200°C hasta 10°C, con velocidades de enfriamiento, q , en el rango 2-40 °C/min. Entre cada cristalización, se ha estudiado el proceso de fusión de la muestra mediante un calentamiento a 10°C/min hasta 200°C. Es importante tener en cuenta que la estructura cristalina que se está estudiando aquí no corresponde a la que puede aparecer en las probetas moldeadas por inyección. En efecto, al haberse borrado la historia térmica de la muestra, el presente estudio se limita a la influencia de las partículas sobre la matriz, con unas condiciones suaves de enfriamiento/calentamiento.

En las Figuras 5.6 y 5.7, se representan los termogramas de cristalización y de fusión, respectivamente, obtenidos para los materiales cargados con diferentes concentraciones de hidróxido de magnesio y también para los materiales cargados con 40% de hidróxidos de diferentes naturaleza y morfología.

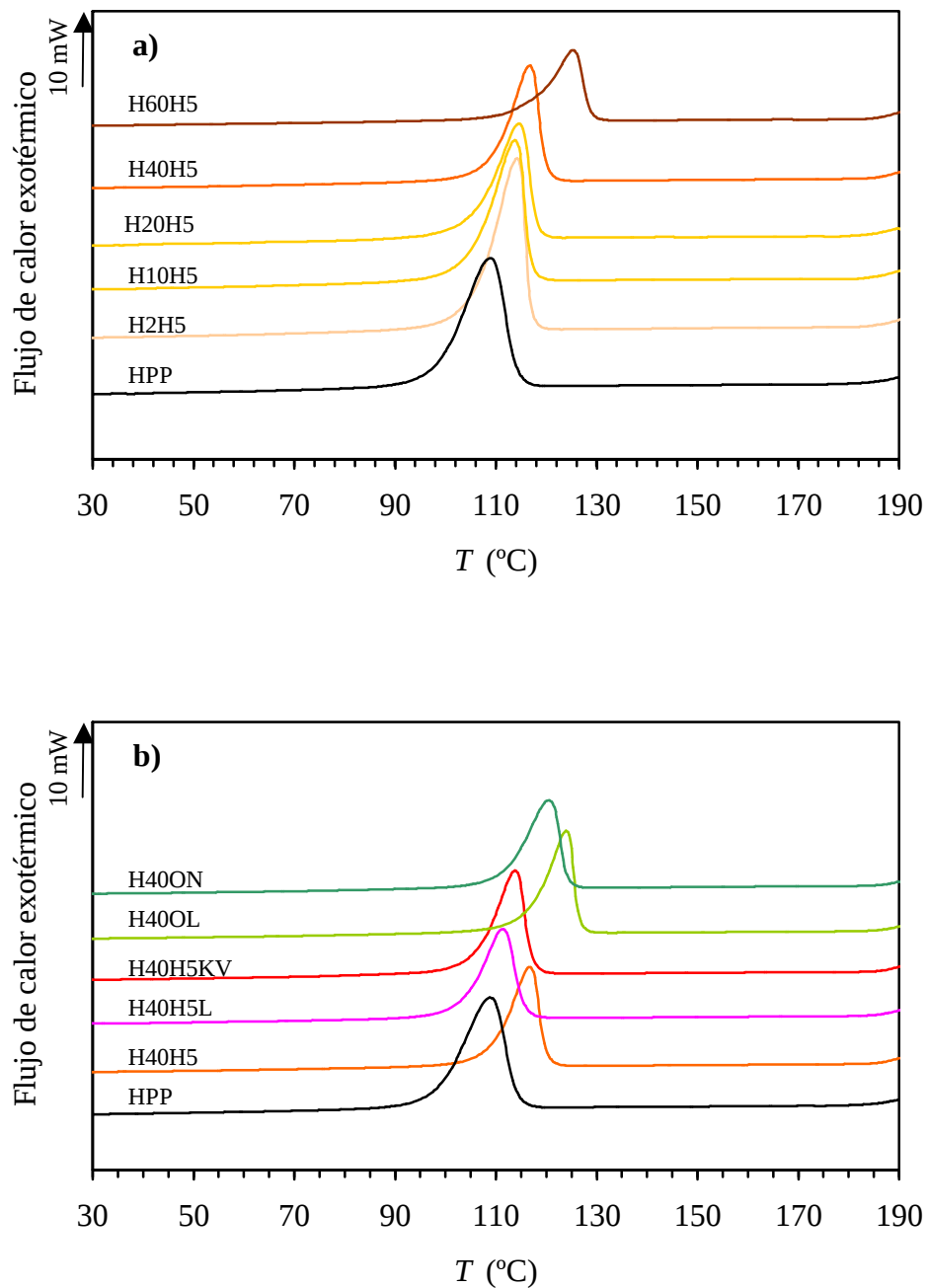


Figura 5.6. Termogramas de cristalización a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para a) los materiales cargados con diferentes concentraciones de hidróxido de magnesio y b) los materiales cargados con 40% de diferentes minerales.

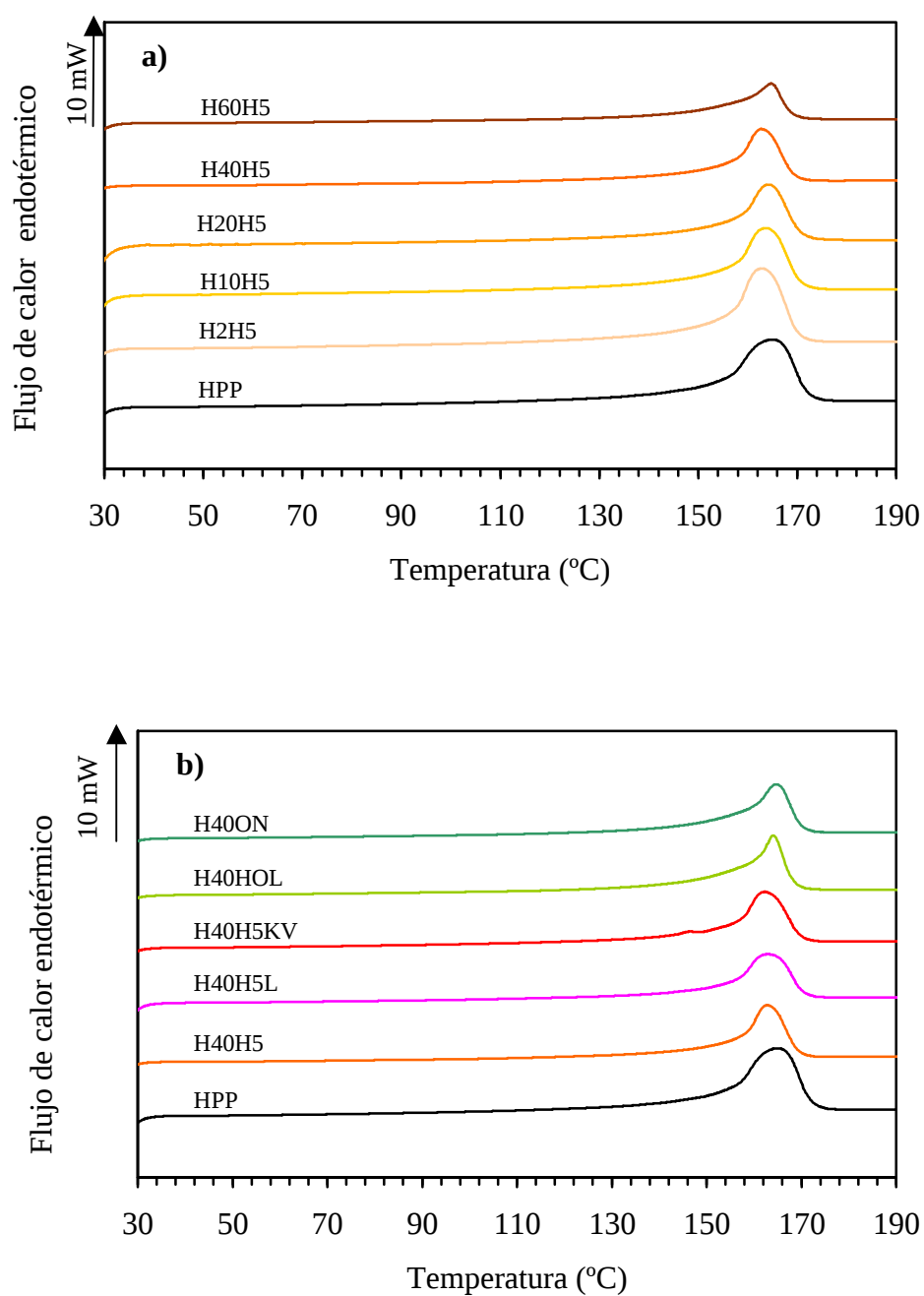


Figura 5.7. Termogramas de fusión para a) los materiales con diferentes concentraciones de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y b) los materiales con 40% de diferentes cargas minerales (tras cristalización a $20^\circ\text{C}/\text{min}$).

En las Tablas 5.9, 5.10 y 5.11, se muestran los valores obtenidos para T_c , T_m y X_c .

Tabla 5.9. Temperaturas de cristalización (en °C) obtenidas para varias velocidades de enfriamiento.

Material	2° C/min	5 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min
HPP	121.2	115.2	112.3	108.8	102.9
H2H5	124.0	120.5	117.7	114.2	109.8
H10H5	124.4	120.3	117.0	113.7	108.3
H20H5	126.5	122.4	118.9	114.5	108.3
H40H5	127.5	122.6	119.3	116.3	112.0
H60H5	136.7	132.6	129.3	125.4	120.7
H40H5L	124.3	119.7	115.7	111.5	105.7
H40H5KV	125.8	120.6	117.1	113.7	110.1
H40OL	133.6	129.7	126.9	124.0	120.6
H40ON	132.0	127.8	124.5	120.4	115.6

Tabla 5.10. Temperaturas de fusión (en °C) obtenidas a 10°C/min tras cristalización.

Material	2° C/min	5 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min
HPP	163.9	163.0	164.3	164.8	165.4
H2H5	163.5	164.3	163.5	163.1	162.8
H10H5	163.6	163.6	163.5	165.2	164.4
H20H5	164.3	165.6	164.5	164.5	164.2
H40H5	165.3	165.5	164.2	163.2	162.6
H60H5	165.7	164.8	164.2	165.6	165.2
H40H5L	136.7	164.6	163.5	163.6	163.0
H40H5KV	163.3	164.6	163.5	162.7	162.4
H40OL	165.3	165.5	165.3	166.3	164.1
H40ON	165.2	166.5	165.3	164.5	164.6

Tabla 5.11. Fracción cristalina (en %) tras cristalización a varias velocidades enfriamiento.

Material	2° C/min	5 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min
HPP	50.4	48.4	47.8	45.6	56.4
H2H5	45.5	50.0	48.3	46.8	46.2
H10H5	44.1	44.2	43.0	46.6	45.0
H20H5	46.0	48.5	44.5	44.4	43.2
H40H5	50.9	54.1	51.6	50.5	49.2
H60H5	54.5	52.2	51.4	57.0	55.2
H40H5L	49.2	50.9	49.2	47.1	46.2
H40H5KV	49.1	52.0	49.7	48.4	47.3
H40OL	52.3	56.9	54.8	50.4	52.3
H40ON	49.0	53.7	51.7	49.0	49.5

Influencia de la concentración de $Mg(OH)_2$

Para los materiales preparados con varias concentraciones de hidróxido de magnesio, se muestra en la Figura 5.8 la linealización de los puntos experimentales conducentes a la obtención del parámetro f . Los valores promedios de la temperatura de fusión, de la cristalinidad, y del parámetro de la actividad de nucleación se muestran en la Tabla 5.12.

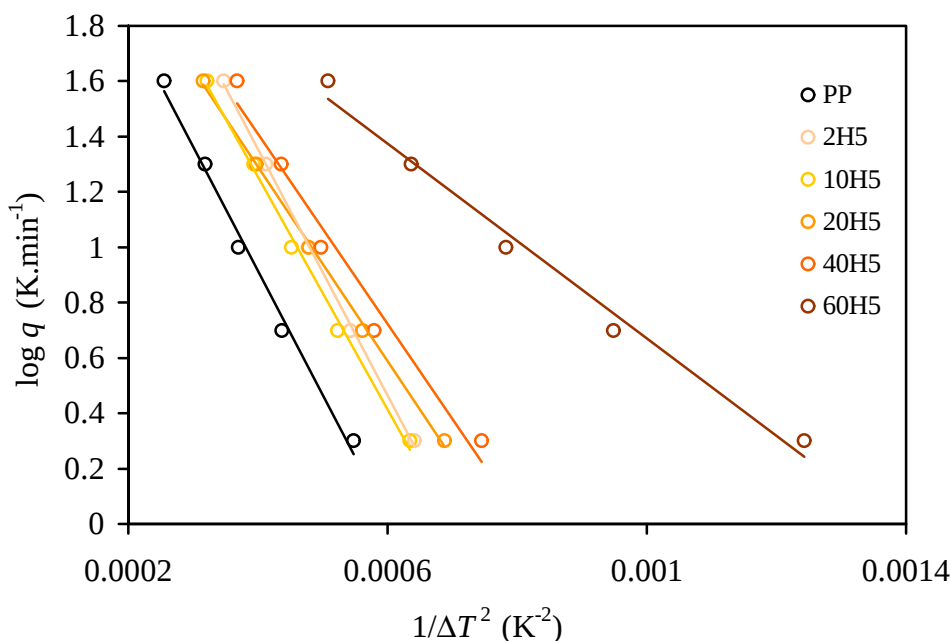
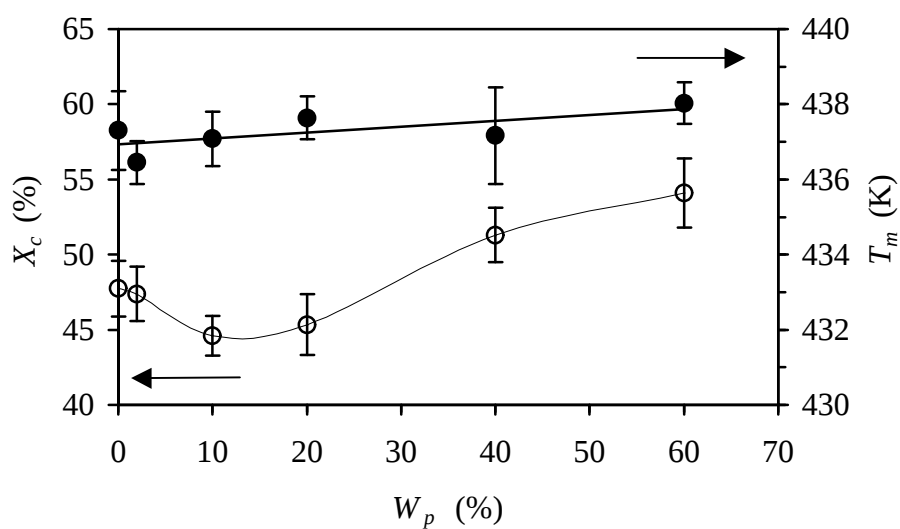


Figura 5.8. Determinación gráfica del valor de B_D para los materiales de la primera serie y basados en Magnifin H5.

Considerando la influencia de la concentración de *Magnifin* H5, se puede observar en la Figura 5.9 un muy ligero aumento de la temperatura de fusión del material debido a la presencia de carga. Esto traduce una mayor estabilidad térmica de la fase cristalina del PP, la cual se asocia a un mayor grado de perfección del cristal. Esto se puede explicar por una estructura cristalina más fina.

Tabla 5.12. Resultados de la Calorimetría Diferencial de Barrido para los materiales de la primera serie.

Material	T_m (°C)	X_c (%)	f	S_x ($10^{-6} \text{ J.cm}^{-2}$)	e_L (nm)
HPP	164.5	47.7	1	2.028	5.18
H2H5	163.4	47.4	0.99	2.019	5.09
H10H5	164.1	44.6	0.94	1.985	5.40
H20H5	164.6	45.3	0.78	1.869	5.07
H40H5	164.3	51.3	0.76	1.855	4.39
H60H5	165.0	54.1	0.39	1.485	3.41

**Figura 5.9.** Evolución de la cristalinidad y de la temperatura de fusión con la concentración de hidróxido de magnesio.

Por su parte, la evolución del valor de la cristalinidad presenta dos tendencias claras. Hasta un 20 % en peso, el valor de X_c no presenta variaciones notables con el porcentaje de hidróxido de magnesio. Para concentraciones mayores, el porcentaje de fase cristalina

aumenta considerablemente con la adición de carga mineral, alcanzándose valores de cristalinidad superiores al valor de la matriz no cargada.

El valor de f disminuye con el contenido de hidróxido de magnesio H5, lo que indica un aumento de la actividad de nucleación. Entre 40 y 60% en peso de carga mineral, el aumento de la acción nucleante se muestra más pronunciado. El hidróxido de magnesio presenta, por lo tanto, un efecto nucleante sobre la matriz de polipropileno, tal y como ha sido reportado por Cook y Harper [1996], a través de un mecanismo de nucleación heterogénea donde el cristal de fase mineral es soporte del ordenamiento de las moléculas poliméricas. Sin embargo, al comparar los valores de actividad nucleante con los reportados por Velasco [1996] para compuestos PP-talco, se puede observar que la acción nucleante del hidróxido de magnesio es considerablemente menor que la del talco ($f_{talco}=0.44$ para 40% en peso de talco). Además, en el caso del talco, se ha reportado una actividad de nucleación importante ($f=0.59$), incluso con sólo un 2% en peso.

Fujiyama [1992] sugiere que el aumento de cristalinidad al incorporarse partículas de $Mg(OH)_2$ no se debe a una actividad de nucleación de la carga pero a la orientación del material en la vecindad de las partículas debido a la alta cizalla existente en esta zona. Esto podría explicar por qué, para muestras obtenidas por moldeo por inyección, la modificación de la estructura cristalina del PP se hace notable incluso con un 2% en peso de $Mg(OH)_2$, como se reporta durante la caracterización mecánica.

Paralelamente a la mayor velocidad de nucleación de la fase cristalina, los valores obtenidos para la energía superficial del cristal de PP (fase α) y para el espesor lamelar disminuyen a medida que aumenta el contenido de carga mineral (Figura 5.10).

Como era de esperar, se han obtenido relaciones lineales entre la concentración de hidróxido de magnesio, el parámetro de actividad de nucleación y los valores de energía superficial del cristal y de espesor lamelar. La incorporación de partículas de hidróxido de magnesio promueve, por lo tanto, el desarrollo de una textura cristalina más fina en el polímero, la cual afecta considerablemente a su comportamiento mecánico, como se mostrará más adelante.

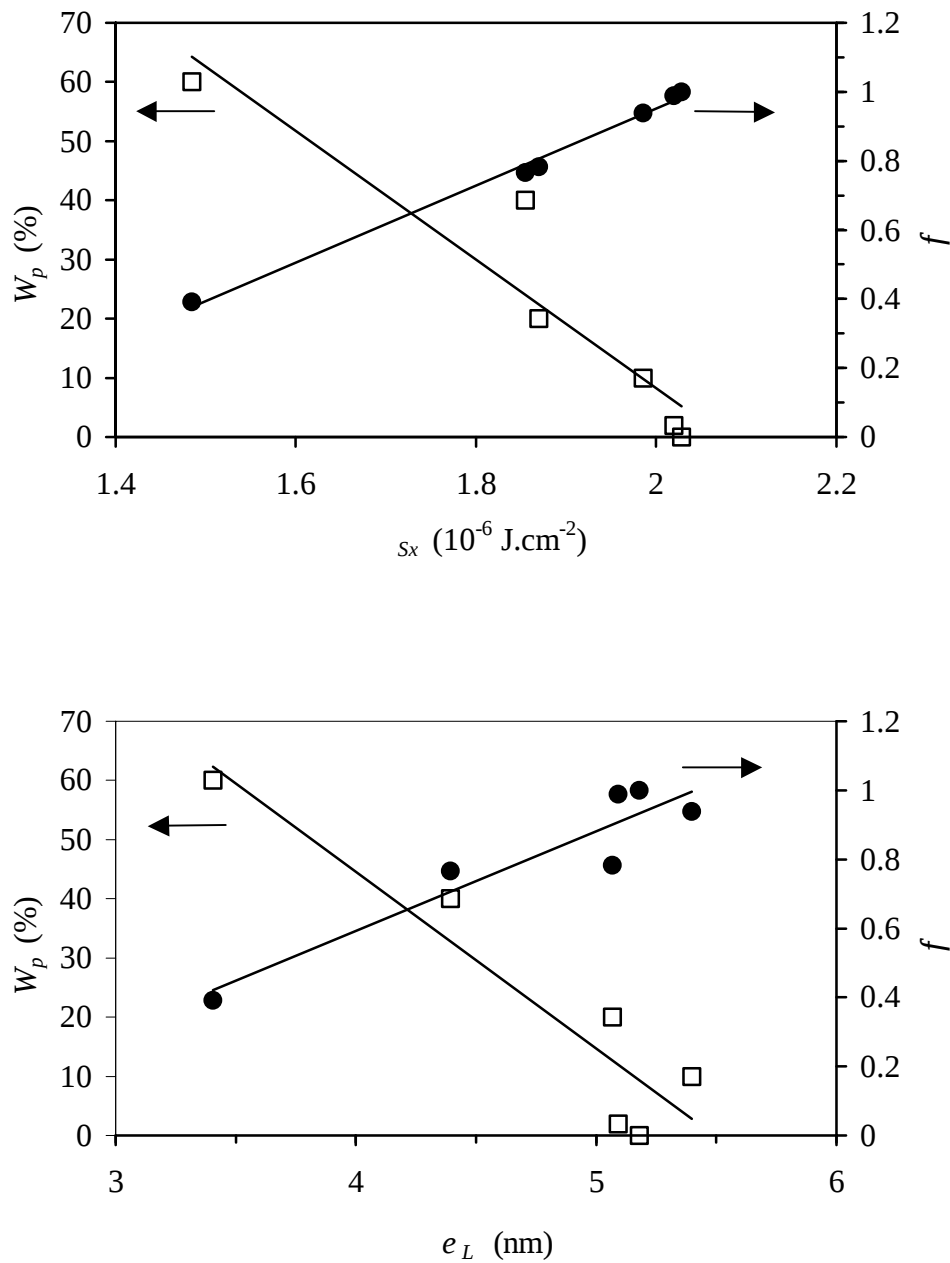


Figura 5.10. Correlación de la actividad nucleante y del contenido de carga mineral con a) la energía superficial del cristal de PP y b) el espesor de lamelas.

Influencia de la naturaleza y de las características del mineral:

De la misma manera que para los materiales de la primera serie, la actividad de nucleación de las cargas minerales utilizadas para la segunda serie se ha determinado mediante la linealización de los puntos experimentales (Figura 5.11) y el valor de f se muestra en la Tabla 5.13, así como los valores promedios de T_m , X_c y de la energía superficial del cristal y del espesor de lamela.

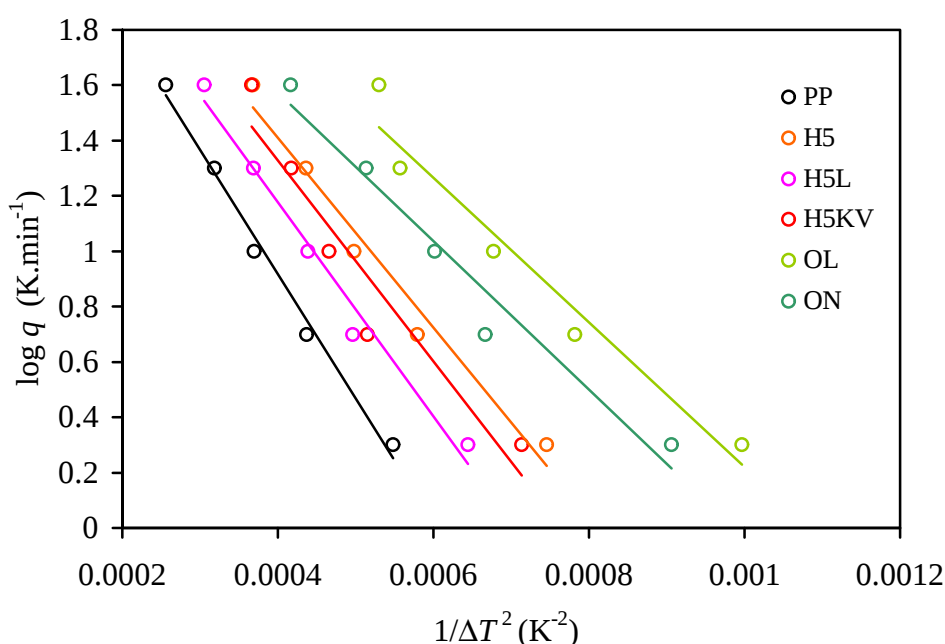


Figura 5.11. Determinación gráfica del valor de B_D para los materiales de la segunda serie, cargados con 40% de diferentes minerales.

Considerando la segunda serie de materiales, y cogiendo como referencia el H40H5 de la primera serie, se ha podido observar que el recubrimiento de las partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mediante tratamientos superficiales de tipo lubricante resulta en modificaciones importantes de la actividad de nucleación (ver Tabla 5.13). Los compuestos H40H5L y H40H5KV presentaron un aumento del valor de f , respecto al valor obtenido para H40H5, indicando una menor actividad de nucleación por parte de la carga mineral que se traduce en valores menores de la temperatura de fusión y de la cristalinidad, y en una textura cristalina menos fina (valores de S_x y e_L más altos).

Tabla 5.13. Resultados de la Calorimetría Diferencial de Barrido para los materiales de la segunda serie.

Material	T_m (°C)	X_c (%)	f	S_x ($10^{-6} \text{ J.cm}^{-2}$)	e_L (nm)
HPP	164.5	47.7	1	2.028	5.18
H40H5	164.3	51.3	0.76	1.855	4.39
H40H5L	163.7	48.5	0.86	1.984	4.91
H40H5KV	163.3	49.3	0.81	1.945	4.69
H40OL	165.3	53.1	0.58	1.742	4.10
H40ON	165.2	50.6	0.60	1.762	4.34

Para explicar esta menor actividad de nucleación asociada al tratamiento superficial de las partículas, se tiene que considerar que la acción nucleante de la carga mineral se atribuye generalmente a la existencia de sitios de adsorción de las moléculas poliméricas sobre su superficie [Fujiyama, 1992]. Al aplicarse un recubrimiento de tipo lubricante, el PP se ve aislado de la carga mineral, evitando de esta manera la organización de las macromoléculas en la superficie de la partícula. Mientras los tratamientos superficiales de tipo lubricante reducen las interacciones entre la superficie del hidróxido de magnesio y el polímero, se ha reportado, que la actividad de nucleación del talco se ve incrementada por un tratamiento superficial de tipo silano [Velasco, 1996 y Alonso, 1997]. En este caso, debido a la existencia de sitios de adsorción del PP en la superficie de la capa de agente de acoplamiento, parece que el tratamiento superficial es capaz de transmitir la distribución de sitios de adsorción de la superficie del hidróxido.

Por otra parte, el *Magnifin* H5KV presenta una mayor actividad nucleante que el *Magnifin* H5L debido en parte a la naturaleza del recubrimiento, pero también al menor espesor del recubrimiento. En este sentido, se ha observado que la actividad de nucleación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre el PP se ve reducida por el aumento del grado de recubrimiento superficial de las partículas [Cook, 1996], el cual se asocia también con una baja velocidad de crecimiento cristalino. Por su parte, Liauw *et al.* [1995-a] observan que el efecto nucleante de partículas de hidróxido de aluminio es notable con un recubrimiento

de una monocapa de anhídrido ácido dicarboxílico (DAA) pero que desaparece con cuatro monocapas de DAA.

El uso de hidróxido de aluminio de tamaño y morfología similares al *Magnifin* H5, caso de *Martinal* OL, resultó en valores ligeramente mayores de la cristalinidad y de la temperatura de fusión, asociados a un valor inferior de f . Esto indica que el $\text{Al}(\text{OH})_3$ tiene una mayor actividad de nucleación sobre el PP que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La causa debe buscarse en la mayor similitud del cristal de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (monoclínico) que el de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (hexagonal) con el de la fase α del PP (monoclínico).

Finalmente, un mayor tamaño de partícula muestra menor acción nucleante del $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre el PP, debido a su menor área superficial específica. A pesar de esto, la actividad de nucleación de *Martinal* ON es mayor que la del hidróxido de magnesio fino, *Magnifin* H5, poniendo de relieve la importancia de la naturaleza de la carga (a través de su sistema cristalino) sobre la actividad de nucleación, por encima de factores como son tratamientos superficiales y tamaño de partícula.

5.2.2. Heterogeneidad microestructural

5.2.2.1. Estudio de la orientación del material

Mediante el análisis por Difracción de los rayos X, se pretende determinar el nivel de orientación de las fases cristalinas de los materiales promovida en el proceso de moldeo por inyección (por fase cristalina, se entiende tanto la fracción cristalina de la matriz polimérica como la propia carga mineral). Las partículas anisotrópicas, caso de los hidróxidos de magnesio y de aluminio, pueden orientarse en la dirección de flujo, debido a los altos gradientes de cizalla que pueden existir en el seno del flujo de material fundido.

De forma preliminar, se pudo comprobar mediante microscopio electrónico de barrido que, efectivamente, estas partículas se orientan paralelamente a la pared del molde en las regiones superficiales de una probeta inyectada (ver Figura 5.12). Además, se ha reportado que, en el caso de cargas minerales con acción nucleante, la orientación preferencial de las partículas puede resultar en orientación de la fase cristalina inducida del PP [Rybníkar, 1989; Fujiyama, 1991-a, Cook; 1996 y 1998; Díez-Gutiérrez, 1999].

Como se explica en el apartado 4.3, los ensayos fueron realizado con unas probetas prismáticas mecanizadas a partir de discos inyectados. Midiendo en dos direcciones distintas, se pudo caracterizar la superficie del disco (dirección S) y su sección transversal (dirección P). Se pretendió de esta manera poder estudiar la anisotropía de las piezas inyectadas derivando de la estructura piel-núcleo. Se entiende que los resultados obtenidos en la dirección S son, en gran parte, característicos de la piel de la probeta, mientras que los resultados obtenidos en la dirección P se ven poco afectados por la existencia de esta piel y son esencialmente característicos del núcleo.

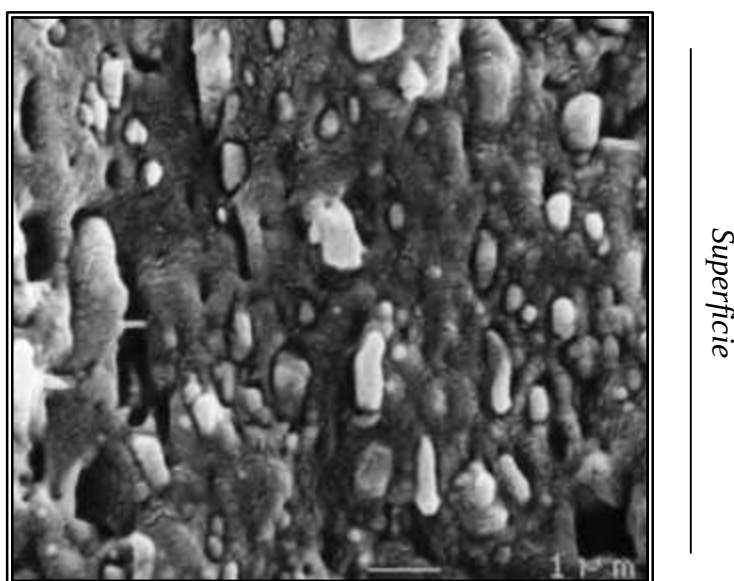


Figura 5.12. Fractografía de una probeta de H40H5. Orientación de las partículas cerca de la superficie de la pieza.

Por otra parte, con la finalidad de estudiar la heterogeneidad de los discos inyectados, se han considerado dos localizaciones diferentes, de manera a poder ver la evolución de la orientación y de la anisotropía del material con la distancia desde el punto de inyección. Asimismo, se denomina L a la probeta obtenida de la zona vecina a la entrada de la cavidad del molde y T a la probeta obtenida de la zona opuesta (ver Figura 4.3).

En la Figura 5.13, se presentan los registros de las intensidades de difracción en función del ángulo 2θ obtenidos en la configuración TS para todos los materiales bajo el estudio.

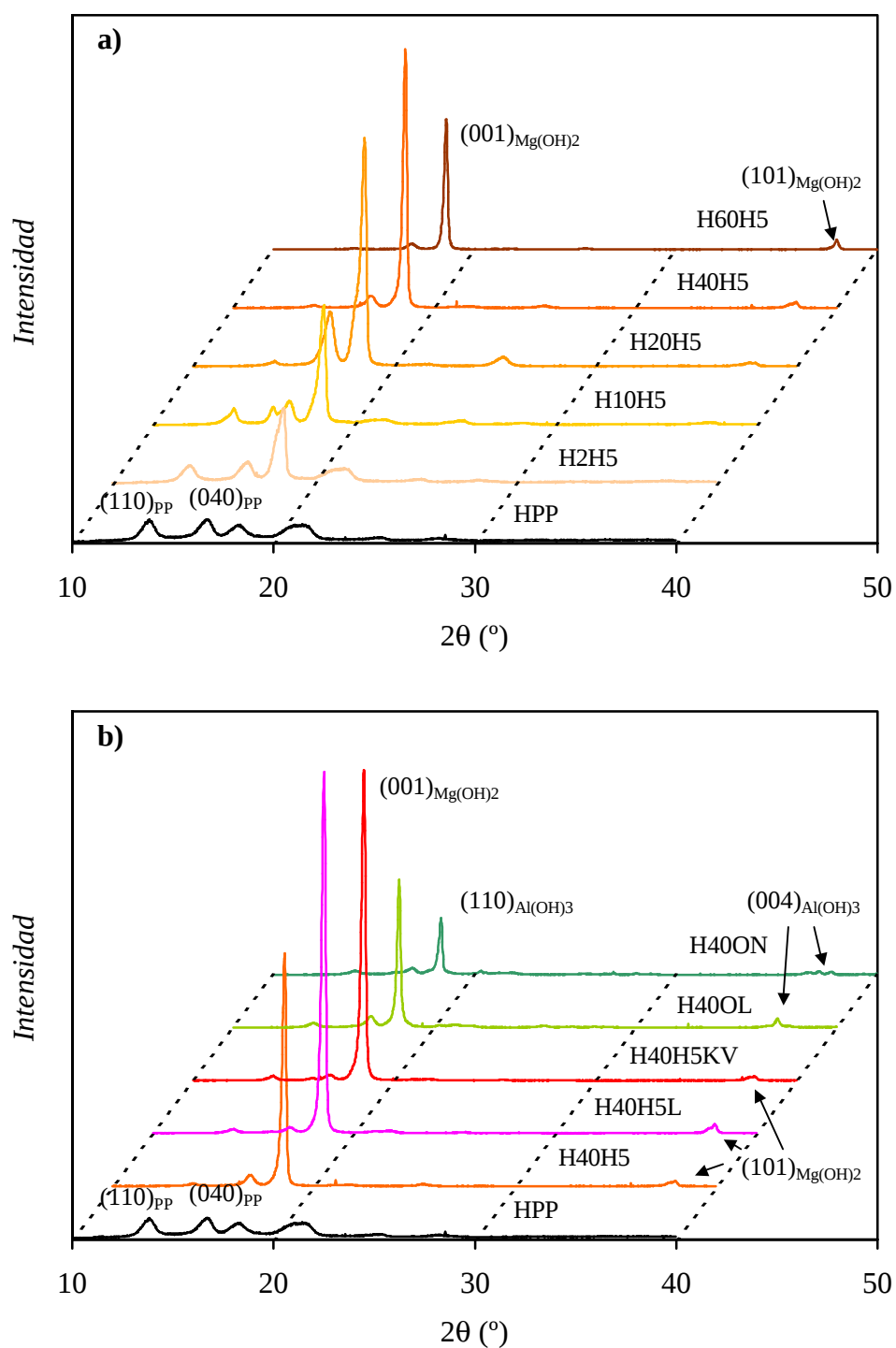


Figura 5.13. Registros de intensidad de difracción de los rayos X para a) los compuestos HPP + Magnifin H5 y b) los compuestos HPP+40% de carga (Configuración TS).

Influencia de la concentración de $Mg(OH)_2$:

La estructura cristalina de la fase α del PP es monoclinica (ver Figura 3.2). Los planos de máxima difracción son los planos (110) y (040), los cuales corresponden a los picos de intensidad en $2\theta=13.9^\circ$ y 16.7° , respectivamente. También puede aparecer un pico correspondiente a la fase β del polipropileno ($2\theta=16.3^\circ$ para el plano (300)). La unidad cristalina del hidróxido de magnesio es hexagonal (ver Figura 4.4). Los picos de intensidad en $2\theta=17.4^\circ$ y $2\theta=37.8^\circ$ corresponden a los planos de máxima difracción, a saber, (001) y (101), respectivamente.

La orientación de las diferentes fases cristalinas se determina a partir de las fracciones entre las diferentes intensidades medidas. Los valores de I_{040}/I_{110} para el PP y de I_{001}/I_{101} para las partículas de $Mg(OH)_2$ vienen reportadas en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14. Relaciones entre las intensidades de difracción de los diferentes planos, para diferentes zonas de un disco inyectado (L y T) y diferentes superficie de ensayo (S y P). Influencia del contenido de hidróxido de magnesio.

Polipropileno I_{040}/I_{110}				
Material	LS	LP	TS	TP
HPP	1.302	1.023	1.016	0.689
H2H5	1.511	0.916	1.186	0.679
H10H5	1.412	0.988	1.384	0.695
H20H5	5.339	0.402	9.205	0.402
H40H5	4.221	0.574	5.065	0.429
H60H5	2.520	0.487	3.395	0.627

Hidróxido de magnesio I_{001}/I_{101}				
Material	LS	LP	TS	TP
HPP	---	---	---	---
H2H5	13.682	3.435	19.703	2.844
H10H5	32.399	1.458	39.040	1.475
H20H5	24.770	0.648	50.015	0.638
H40H5	18.808	0.364	33.154	0.296
H60H5	7.164	0.177	13.002	0.312

La diferencia entre los valores obtenidos para las fracciones de intensidades muestra una clara tendencia a la orientación del material, tanto de las partículas de carga mineral como de la fase cristalina del PP. En efecto, para todos los materiales, y independientemente de la localización de la muestra (L o T), los valores obtenidos para la superficie de la pieza (S) son mayores que los obtenidos para la sección (P). De acuerdo con el modelo de Tadmor [1974], la orientación es máxima cerca de las paredes de la cavidad del molde, debido a la alta velocidad de deformación que existe en esta zona. Además, el material está enfriado rápidamente, lo que limita la recuperación de las moléculas.

Esta orientación preferencial aparece incluso en el caso del polipropileno no cargado, debido a la orientación de las moléculas durante el flujo de material fundido. En este sentido, los valores obtenidos para el material sin cargar indican una orientación preferencial del plano (040) del PP paralelamente a la superficie del disco inyectado. En efecto, el trabajo de Rybnikar [1989] establece que para un valor de la fracción de intensidades entre 0.67 y 0.77, se tiene una mezcla isotrópica de cristalitas. Por encima de 0.77, el eje *b* del cristal de PP es perpendicular a la superficie bajo estudio, mientras que por debajo de 0.66, el eje *a* es perpendicular a esta superficie.

Considerando los resultados obtenidos para la superficie de la pieza inyectada (S), la incorporación de hidróxido de magnesio en la matriz resulta en un aumento del grado de orientación de la matriz, orientándose el plano (040) paralelamente a la superficie de la pieza. En la Figura 5.14, se representan las variaciones de las relaciones de intensidades con el contenido de carga mineral. Los valores obtenidos para el material cargado con 60% en peso de hidróxido (LS) son muy similares a los reportados por Cook y Harper [1998] para un material de composición similar ($I_{040}/I_{110}(\text{PP})=2.32$ y $I_{001}/I_{101}(\text{MDH})=8.90$).

En realidad, el grado de orientación de la fase α del PP en la piel de la muestra presenta dos tendencias diferentes. Por una parte, hasta un 10% en peso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la orientación de la matriz aumenta de manera muy suave con el contenido de carga. El aumento del valor de I_{040}/I_{110} es considerable entre un 10% y un 20% en peso, concentración a partir de la cual la orientación disminuye, aunque sigue predominante el eje *b* del cristal de PP. Las tendencias son similares para ambas probetas, L y T. Sin embargo, mientras la orientación es sensiblemente mayor para la probeta L hasta un 10 %

en peso, a partir de un 20%, la probeta T presenta valores mayores de la relación de intensidades.

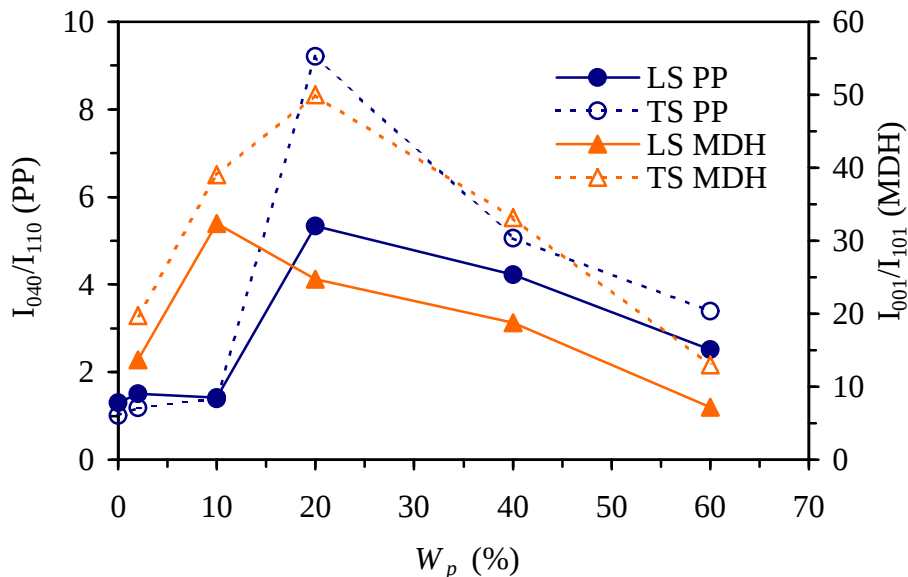


Figura 5.14. Evolución de la orientación en la piel del disco inyectado en función del contenido de hidróxido de magnesio.

Esta transición entre el 10 y el 20% de carga mineral también puede observarse en la orientación de las partículas. En efecto, el valor de I_{001}/I_{101} aumenta hasta un 10-20% en peso para luego disminuir y llegar a ser, en el caso de H60H5, inferior al valor de H2H5. El aumento inicial del valor de I_{001}/I_{101} se debe probablemente al aumento de espesor de la piel, asociado a una mayor conductividad térmica para los materiales cargados. Por el otro lado, la disminución de la orientación para concentraciones mayores al 20% se debe a una menor movilidad de las partículas dentro del flujo de material asociada a la mayor viscosidad de este. Además, se puede considerar que al aumentar el contenido de carga mineral, se reduce la distancia inter-partículas, por lo que es posible que el movimiento de una partícula no sea totalmente independiente del movimiento de las partículas vecinas, limitándose así la orientación de las partículas de hidróxido de magnesio.

Por otra parte, la mayor orientación de las partículas en la piel es mayor para las probetas T, respecto a las probetas L, a pesar del mayor espesor de piel cerca de la entrada de la cavidad. Las partículas de carga mineral han recorrido una mayor distancia desde el punto

de inyección, por lo que es posible que hayan tenido un tiempo mayor para orientarse. En realidad, si se considera el modelo de Tadmor [1974] (ver Figura 1.3), se puede ver que, en el centro del frente de avance del fundido, las partículas se van pre-orientando perpendicularmente a la dirección del flujo, facilitando su posterior orientación por la cizalla cerca de la pared del molde. Esto explica también por que el valor de I_{001}/I_{101} de la probeta T empieza a disminuir para una concentración mayor que para la probeta L, al aparecer más tarde la restricción a la orientación del material. Sin embargo, en el caso del PP sin cargar o poco cargado, la orientación de la fase cristalina del PP es mayor para la probeta L. Esto se debe a que las moléculas de PP no se van pre-ordenando con la distancia al punto de inyección como lo hacen las partículas de carga mineral, debido a los impedimentos asociados a su longitud.

Aparece, entonces, que la orientación de la matriz polimérica en la piel de la pieza no se ve, de un punto macroscópico, notablemente afectada por la presencia de partículas hasta un 10-20% en peso de carga, dependiendo de la localización de la zona bajo estudio (L o T). Por encima de un 10-20% en peso, la influencia de la orientación de las partículas rígidas sobre la orientación de la fase cristalina inducida se hace notable. Considerando la proporcionalidad entre los valores de I_{040}/I_{110} para el PP y I_{001}/I_{101} para el $Mg(OH)_2$, por encima del 20% en peso, se puede comprobar que el plano (001) del hidróxido de magnesio, el cual corresponde a la cara plana de las partículas laminares, es el plano responsable de las propiedades de nucleación de esta carga. Las entidades cristalinas están nucleadas sobre este plano y el eje *b* del polipropileno crece perpendicularmente, como lo sugieren Rybníkar [1989] y Fujiyama [1992] para el talco, y Cook y Harper [1998] para el hidróxido de magnesio.

Si se consideran, ahora, los resultados obtenidos para el núcleo de las piezas inyectadas (dirección P), se puede observar que el nivel de orientación, tanto de la fase cristalina del PP como de las partículas, disminuye con el contenido de carga mineral, como se puede observar en la Figura 5.15. Otra vez, dos tendencias diferentes aparecen con una transición entre 10 y 20% en peso de partículas. Considerando la orientación de las partículas de $Mg(OH)_2$, el valor de I_{001}/I_{101} disminuye rápidamente por debajo del 20% en peso, para estabilizarse para concentraciones mayores. El plano cristalográfico del $Mg(OH)_2$ que se orienta paralelamente a la superficie estudiada es el (001) para materiales con menos de 20% de carga mineral y el (101) para concentraciones mayores. Por otra parte, la orientación de las partículas es independiente de la localización de la probeta.

De la misma manera que para la piel de la probeta, la orientación de la fase cristalina del polipropileno no se ve afectada por la orientación de la fase mineral para concentraciones menores al 20%. Por encima de este contenido de carga límite, el valor de I_{040}/I_{110} se ve considerablemente reducido debido a la reducción de la orientación del plano (001) del hidróxido de magnesio.

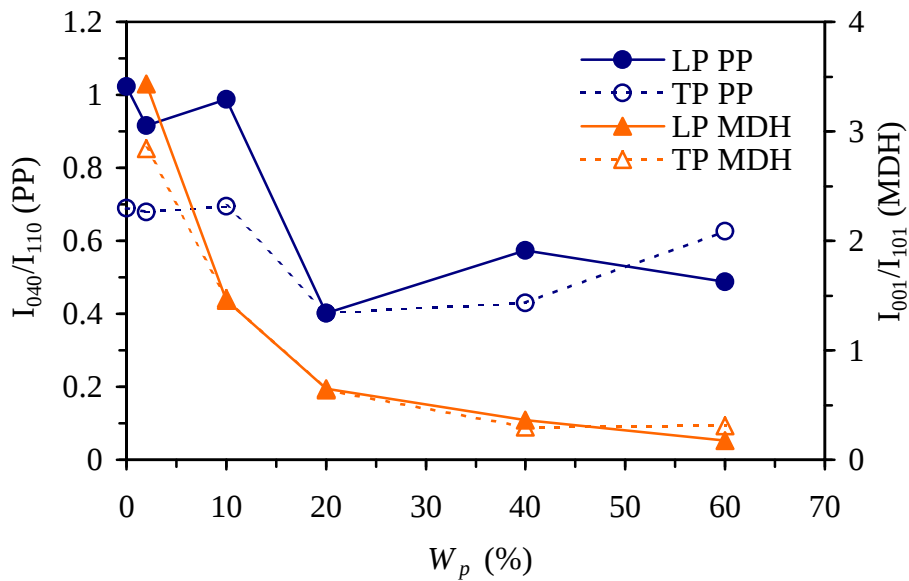


Figura 5.15. Evolución de la orientación en el núcleo del disco inyectado en función del contenido de hidróxido de magnesio.

Es importante tener en cuenta que, en la dirección de ensayos P, la orientación de la superficie bajo estudio respecto al frente de avance del material fundido no es la misma para las probetas L y T (ver Figura 4.3). En efecto, para la probeta L, la dirección de análisis es perpendicular al frente de avance de material mientras que, para la probeta T, el ensayo se realiza en una dirección paralela al flujo del fundido. Aunque esta diferencia de ángulo de observación no parece afectar los resultados de orientación obtenidos para las partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y por lo tanto del PP para concentraciones mayores al 20%, se puede ver que por debajo de esta concentración, la mezcla de cristalitas es isotrópica en la probeta T pero presenta una ligera orientación preferencial del eje b perpendicularmente a la superficie bajo estudio en la probeta L. Esta orientación del eje b del cristal de PP concuerda con el estado de orientación del núcleo propuesto por Fujiyama [1999-b].

Influencia de las características del mineral:

Los valores de las relaciones de intensidades obtenidas para los materiales de la segunda serie, cargados con un 40% de diferentes tipos de cargas minerales, se presentan en la Tabla 5.15. Para el hidróxido de aluminio, la estructura cristalina es monoclinica y los planos de máxima difracción son (110) y (002), los cuales corresponden a picos de intensidad en $2\theta=20.2^\circ$ y $2\theta=18.5^\circ$. Sin embargo, al sobreponerse la señal correspondiente al plano (002) con el pico de difracción del plano (130) de la fase α del PP, se considera aquí el plano (004), el cual aparece en $2\theta=37.1^\circ$.

Tabla 5.15. Relaciones entre las intensidades de difracción de los diferentes planos, para diferentes zonas de un disco inyectado (L y T) y diferentes superficie de ensayo (S y P). Influencia de las características de las partículas.

Polipropileno I_{040}/I_{110}				
Material	LS	LP	TS	TP
HPP	1.302	1.023	1.016	0.689
H40H5	4.221	0.574	5.065	0.429
H40H5L	1.394	0.977	1.374	0.660
H40H5KV	1.362	0.887	1.177	0.642
H40OL	2.062	1.077	2.324	1.060
H40ON	1.333	0.856	1.535	0.616

Hidróxido de magnesio I_{001}/I_{101} o de aluminio I_{004}/I_{110}				
Material	LS	LP	TS	TP
HPP	---	---	---	---
H40H5	18.808	0.364	33.154	0.296
H40H5L	23.132	0.464	37.125	0.410
H40H5KV	42.177	0.482	68.604	0.370
H40OL	1.671	0.116	2.744	1.460
H40ON	0.723	0.182	0.887	0.739

Considerando la orientación de las partículas de carga mineral, se puede ver que el uso de un tratamiento superficial lubricante, como los de los grados *Magnifin* H5L y H5KV, resulta en un mayor nivel de orientación, debido a la menor interacción entre partículas y

matriz en el seno del flujo de fundido. En este sentido, el tratamiento del H5KV presenta un mayor efecto lubricante que el del H5L. Estos resultados concuerdan con los reportados por Raymond y Gilbert [1999] para sistemas PE- $\text{Mg}(\text{OH})_2$, donde la orientación de las partículas se ve incrementada por una recubrimiento de ácido esteárico. Sin embargo, Cook y Harper [1998] comparan la orientación de partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sin tratar y tratadas con una capa de silano de vinilo y concluyen que el grado de orientación no se ve influido por la viscosidad del material. En la presente tesis, no obstante, se observa que la viscosidad, la cual depende en gran parte del contenido de carga y de las interacciones entre ambas fases, tiene una influencia considerable sobre el valor de I_{001}/I_{101} .

Por otra parte, los valores de I_{004}/I_{110} (ATH) obtenidos para los materiales cargados con hidróxido de aluminio fino (*Martinal OL*) revelan un nivel de orientación de partículas muy bajo, respecto a los observados para partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de similares características. Existen varias explicaciones para este menor grado de orientación. Por una parte, las partículas de hidróxido de aluminio utilizadas tienen una relación de tamaños menor a las de *Magnifin H5*, lo que implica una menor facilidad a orientarse. Por otra parte, durante el proceso de transformación de los materiales cargados con ATH, se ha notado una mayor viscosidad para estos compuestos, la cual se ha traducido en un mayor consumo del equipo. De la misma manera que el tratamiento superficial facilitaba la orientación, la mayor viscosidad de los materiales H40OL y H40ON limita la orientación de las partículas.

Finalmente, debido a la ausencia de una morfología claramente laminar de las partículas de *Martinal ON*, el valor de la relación de intensidades obtenido para las partículas gruesas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ha sido similar para tres de las cuatro configuraciones de ensayo, excepto para LP. Los valores de I_{040}/I_{110} (PP) son muy parecidos a los obtenidos para los hidróxidos de magnesio tratados. Esto se debe a una falta de orientación de las partículas y a un grado menor de interacción entre las fases, asociado a una menor área superficial.

Aparición de la fase b del polipropileno:

Para algunos materiales, aparece un pico de intensidad en $2\theta=16.3^\circ$ correspondiente al plano (300) de la fase β del polipropileno. En la Tabla 5.16, se presentan los valores de la

intensidad obtenidos para los diferentes materiales estudiados aquí y para las diferentes configuraciones de ensayo.

Tabla 5.16. Intensidad de difracción del plano (300) de la fase β del polipropileno.

Material	LS	LP	TS	TP
HPP	1493	837	---	---
H2H5	2052	1031	---	---
H10H5	1628	s.p.d.*	---	---
H20H5	s.p.d.*	s.p.d.*	---	---
H40H5	s.p.d.*	---	---	---
H60H5	---	---	---	---
H40H5L	316	447	229	221
H40H5KV	430	425	294	292
H40OL	s.p.d.*	s.p.d.*	---	---
H40ON	s.p.d.*	s.p.d.*	---	---

* señal poco definida

El pico de la fase β aparece en el polipropileno sin cargar o cargado con partículas sin tratamiento superficial y únicamente en la probeta L. De un modo general, la intensidad es mayor en la piel que en el núcleo. Por otra parte, el recubrimiento superficial de las partículas resulta en la aparición del pico de la fase β en todas las configuraciones de ensayo.

La aparición de la fase β del polipropileno en la probeta L es indicativa de unas condiciones más favorables en esta zona del disco inyectado. Estas condiciones son un enfriamiento más rápido y una alta cizalla debida a una mayor velocidad de avance del material fundido. En efecto, como lo han reportado Varga y Karger-Kocsis [1995-b y 1996], la aparición de la fase β se ve favorecida por la cizalla y por una temperatura de cristalización inferior a 140°C. Asimismo, Lovinger *et al.* [1977] reportan que, entre 122°C y 138°C, la velocidad de crecimiento de la fase β es de 20 a 70% mayor que la de la fase α . Esto explica porqué la difracción del plano (300) de la fase β es más intensa en la dirección S que en la dirección P al ser más importantes los gradientes de velocidad de flujo y de temperatura al nivel de la piel. En este sentido, Murphy *et al.* [1988] reportan la

existencia de una capa de esferúlitos de fase β entre la piel y el núcleo de unas probetas de PP. Además, Raab y colaboradores [1998] reportan que la aparición de fase β debida al proceso de inyección resulta en unas modificaciones de las propiedades de la matriz de PP similares a los reportados aquí cuando se añade un aditivo nucleante de fase β [Tjong, 1996]. Esto indica una posible influencia a larga distancia de la fase cristalina β sobre la estructura del material en la masa. Esta última afirmación puede explicar la aparición de fase β en el núcleo de las probetas estudiadas aquí, a pesar de no existir en esta zona ningún gradiente pronunciado de velocidad o de temperatura.

De un modo general, se ha observado que la nucleación de fase β disminuye con la distancia a la entrada de la cavidad del molde [Murphy, 1988; Raab, 1998], lo que corresponde a la ausencia de señal para la fase β para las probetas T. Se ha destacado que la distancia a partir de la cual la fase β desaparece es función de las condiciones de inyección. Murphy *et al.*[1988] sugieren que la localización de la fase β cerca de la entrada de la cavidad pone de manifiesto la nucleación inducida por cizalla de las esferúlitos de fase β , la cual se asocia a la etapa de mantenimiento del proceso de inyección.

La importante actividad de nucleación de la fase α observada para los materiales altamente cargados con partículas sin tratar resulta en la ausencia de fase β para estos materiales. En este sentido, el recubrimiento superficial del hidróxido de magnesio permite reducir la nucleación de fase α por lo que aparece fase β incluso para la probeta T, donde la velocidad de deformación es menor. De una manera similar, se ha reportado que un tratamiento superficial a base de ácido esteárico permite promover la formación de fase β del polipropileno [McGenity, 1992].

5.2.2.2. Análisis Térmico Dinámico Mecánico

La caracterización estructural se completa mediante Análisis Dinámico Mecánico, para el cual se llevaron a cabo unos ensayos dinámicos de flexión por tres puntos y utilizando las mismas probetas L y T que para los ensayos de Difracción de los rayos X. Asimismo, se ensayaron las probetas en las dos direcciones S y P, considerando las respuestas en estas direcciones características de las propiedades de la piel y del núcleo de la probeta, respectivamente, como se explica en el Apartado 4.2.3.

Los ensayos se realizaron alrededor de la temperatura de transición vítrea del polipropileno, entre -40°C y 60°C y con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una frecuencia de 1 Hz. Para cada ensayo, se determinó la evolución del módulo de almacenamiento, E' , del módulo de pérdidas, E'' , y de la tangente de pérdidas, $\tan \delta$, con la temperatura. Además, los ensayos se repitieron para cada material y configuración de ensayo a temperatura ambiente de manera a obtener un valor consistente y reproducible de E' y $\tan \delta$.

Influencia de la concentración de $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

La evolución de los valores del módulo de almacenamiento y de la tangente de pérdidas con la temperatura se presenta en las Figuras 5.16 y 5.17, respectivamente, para los materiales de la primera serie, cargados con hidróxido de magnesio sin recubrimiento superficial.

Como puede verse en los registros de la tangente de pérdidas frente a la temperatura, se ha obtenido un ruido importante en la respuesta del material, sobretodo en el desfase entre sollicitación y respuesta dinámica. Este ruido se debe a la alta rigidez de los materiales utilizados, la cual implica que, a pesar de haber aplicado la tensión máxima alcanzable por el equipo, la magnitud del desplazamiento resultante es muy limitada, por lo que el ruido no es despreciable.

Para las diferentes configuraciones de ensayo, los valores de E' y $\tan \delta$ a temperatura ambiente de los materiales de la primera serie vienen reportados en la Tabla 5.17, así como los valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , y de la intensidad de la transición, S_{Tg} .

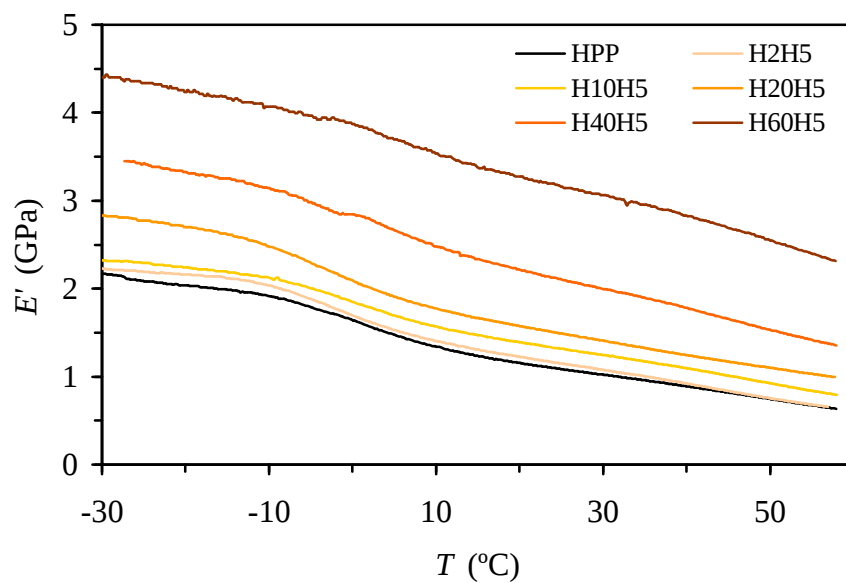


Figura 5.16. Evolución del módulo de almacenamiento con la temperatura. Configuración LS.

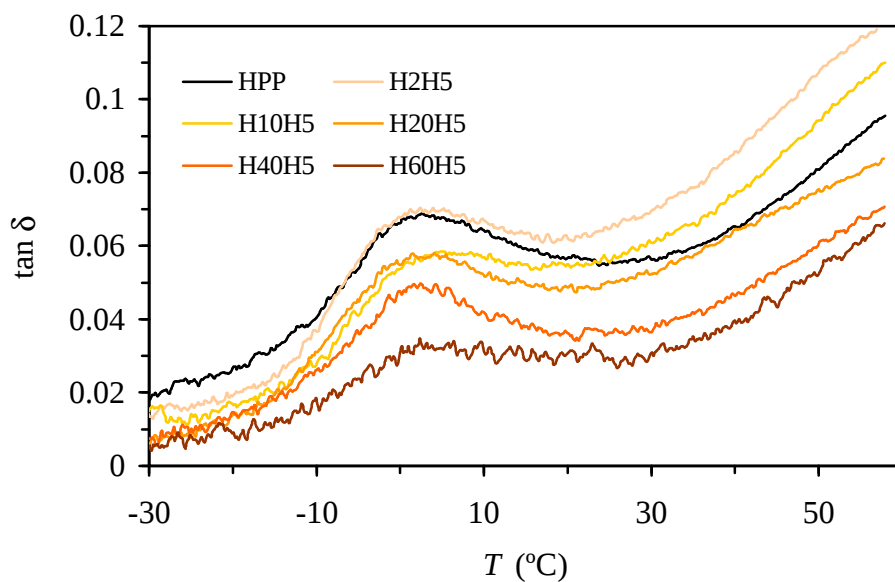


Figura 5.17. Evolución de la tangente de pérdidas con la temperatura. Configuración LS.

Tabla 5.17. Resultados del análisis dinámico mecánico para los materiales cargados con *Magnifin H5*

Material		E' (GPa)	$\tan \delta$	T_g (°C)	S_{Tg}
HPP	LS	1.10	0.053	0.0	0.90
	LP	0.76	0.049	-2.0	1.08
	TS	0.93	0.050	0.6	0.63
	TP	0.75	0.051	-0.6	1.16
H2H5	LS	1.19	0.060	-0.6	0.72
	LP	0.71	0.064	-1.6	1.10
	TS	1.19	0.068	1.4	0.56
	TP	0.87	0.052	-2.8	0.80
H10H5	LS	1.25	0.053	2.0	0.69
	LP	0.82	0.057	-1.8	0.94
	TS	1.28	0.054	0.6	0.58
	TP	0.85	0.050	0.0	0.96
H20H5	LS	1.58	0.045	0.0	0.70
	LP	0.96	0.056	-2.0	0.73
	TS	1.46	0.032	0.4	0.62
	TP	1.04	0.051	-1.2	0.85
H40H5	LS	2.08	0.035	1.2	0.49
	LP	1.34	0.057	-1.2	0.82
	TS	1.88	0.026	0.8	0.51
	TP	1.27	0.062	-2.2	0.76
H60H5	LS	3.08	0.024	3.0	0.31
	LP	1.86	0.056	-0.8	0.49
	TS	2.70	0.013	-0.8	0.31
	TP	2.00	0.050	-0.4	0.49

La evolución del valor de E' con el contenido de carga mineral se presenta en la Figura 5.18. En el caso del polipropileno sin cargar, el valor de E' obtenido en la dirección S es ligeramente mayor para la probeta L. Existen tres posibles explicaciones para este fenómeno: en primer lugar, la probeta L tiene su eje longitudinal paralelo a la dirección de avance del fundido durante la inyección, mientras que la probeta T es perpendicular a esta dirección. Esto resulta en una mayor rigidez para la probeta L debido a la orientación de las moléculas de PP en la dirección longitudinal. Además, la orientación de las moléculas

es mayor para la probeta L, debido a un frente de avance del fundido más estrecho. La segunda contribución a una mayor rigidez para la probeta L es que el espesor de la piel de la probeta es mayor cerca del punto de inyección, de acuerdo con el modelo de Tadmor (ver Figura 1.2). Finalmente, debido a unas condiciones de enfriamiento diferentes, la estructura cristalina puede ser considerablemente distinta entre las probetas L y T. Al observarse que, con un 2% en peso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, el valor de E' de la probeta L es igual a la probeta T, se puede pensar que la heterogeneidad de la fase cristalina es el factor más importante. En efecto, debido a la acción nucleante de la carga mineral, la influencia de las condiciones de enfriamiento de la matriz se ve reducida.

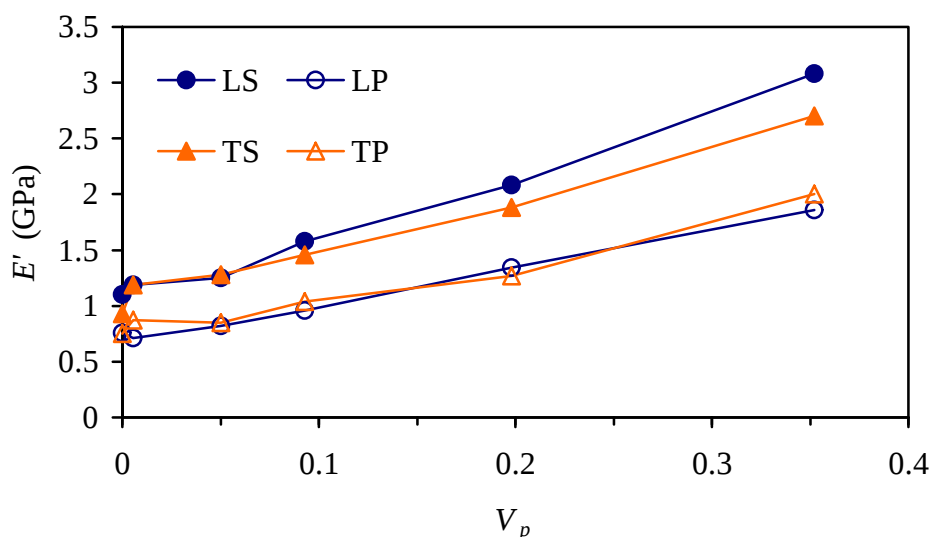


Figura 5.18. Evolución del módulo de almacenamiento con el contenido de hidróxido de magnesio.

Tal como cabía esperar, la incorporación de partículas rígidas resulta en un aumento del valor del módulo de almacenamiento del material, de la misma manera que se puede observar para el módulo de Young durante los ensayos de tracción.

Los valores del módulo de almacenamiento obtenidos para las probetas L y T son iguales cuando los ensayos se realizan en la dirección P, lo que demuestra que las propiedades del núcleo son homogéneas en las probetas inyectadas. En la dirección S, sin embargo, las

probetas L y T proporcionan los mismos valores de E' únicamente hasta un 10% en peso. Por encima de esta concentración, la probeta L presenta una mayor rigidez que la probeta T. Esto no se puede explicar por una mayor orientación de las partículas, al haberse observado que el mayor grado de orientación del $Mg(OH)_2$ corresponde a la probeta T. Esta mayor rigidez de la probeta L debe en realidad al mayor espesor de la piel cerca de la entrada de la cavidad del molde.

Por otra parte, se puede observar el efecto de la orientación de las partículas en la piel de la probeta y del aumento del espesor de piel a través del mayor aumento de la rigidez con la concentración de carga para ambas probetas ensayadas en la dirección S.

La evolución de la tangente de pérdidas con el contenido de carga mineral se presenta en la Figura 5.19. El valor de $\tan \delta$ permite cuantificar el desfase entre la sollicitación dinámica y la respuesta, característico del comportamiento visco-elástico de los materiales poliméricos.

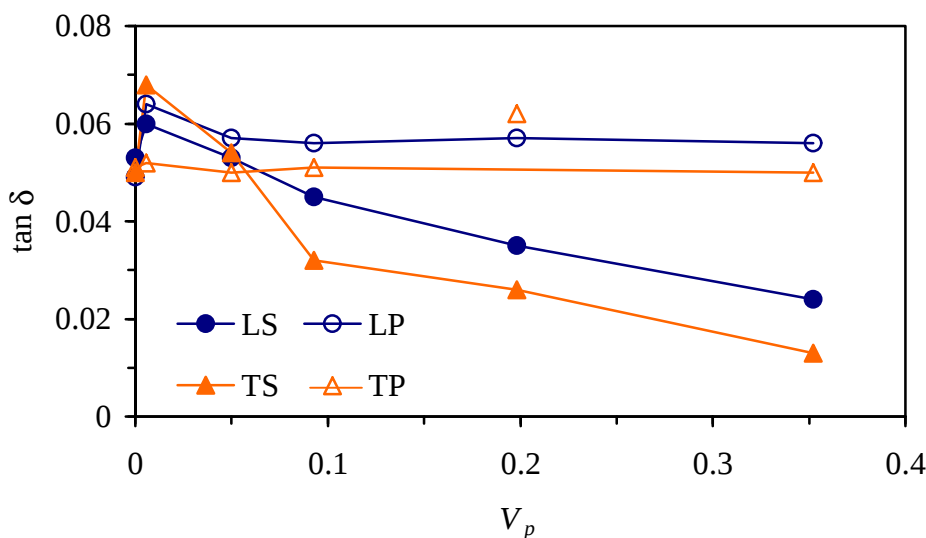


Figura 5.19. Evolución de la tangente de pérdidas con el contenido de carga mineral.

Los valores de la tangente de pérdidas presentan distintas tendencias frente al porcentaje de carga según se trate de medidas S o de medidas P. Asimismo, la evolución del valor de

tan δ obtenido en la dirección S se caracteriza por un aumento considerable al añadir un 2% en peso de carga mineral y una posterior disminución al incorporar mayores cantidades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. El aumento inicial del valor se debe a la actividad nucleante de la carga mineral. En efecto, a pesar de no ser muy importante en materiales cristalizados con bajas velocidades de enfriamiento, como se ha visto en el Apartado 5.2.1, la acción nucleante del 2% de hidróxido de magnesio es notable para piezas inyectadas donde la velocidad de enfriamiento es importante. Sin embargo, a partir de un 10% en peso de partículas, el valor de tan δ disminuye, debido al aumento de rigidez y de espesor de la piel de las probetas.

Por el contrario, el comportamiento visco-elástico obtenido en la dirección P parece independiente del contenido de carga mineral. En esta configuración de ensayo, la respuesta del material es mayoritariamente característica del núcleo de la probeta. Parece ser que en esta zona de la probeta, el aumento del módulo de almacenamiento está compensado por un aumento del módulo de pérdidas.

Las mismas tendencias se han obtenido en las probetas L y T. Sin embargo, debido a la mayor velocidad de enfriamiento que sufren las probetas L, los valores de la tangente de pérdidas han resultado, en general, mayores en éstas que en las probetas T, especialmente en configuración S.

El valor de la temperatura de transición vítrea, T_g , se determinó a partir del máximo en las variaciones de tan δ con la temperatura. Esta determinación se vió complicada por el importante ruido que aparece en los registros obtenidos, por lo que no se ha conseguido la precisión suficiente para poder observar alguna tendencia clara del valor de T_g con la concentración de carga. Se puede decir que el efecto que tiene el hidróxido de magnesio es mucho menos pronunciado que el efecto que tienen otros tipos de carga, como el talco [Diez-Gutierrez, 1999]. En este sentido, Jancar [1991] reporta que, para compuestos PP- $\text{Mg}(\text{OH})_2$, no se observa influencia del contenido de mineral sobre la temperatura de transición vítrea del polipropileno.

Por otra parte, se puede observar que los valores de T_g obtenidos en la dirección S son de modo general ligeramente superiores a los obtenidos en la dirección P. Esto se debe a la mayor orientación del polímero en la piel de la probeta, lo que requiere una energía mayor de activación del movimiento de las moléculas de la fase amorfa.

En la Figura 5.20, se presentan las variaciones de la intensidad de transición vítrea, S_{Tg} , con el contenido de carga mineral.

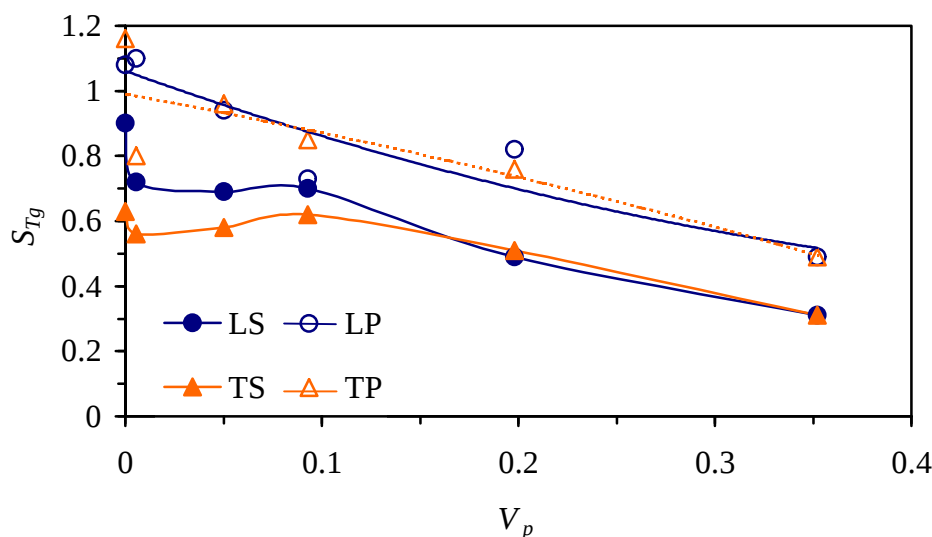


Figura 5.20. Evolución de la intensidad de la transición vítrea con el contenido de carga mineral.

El parámetro S_{Tg} es indicativo de la cantidad de fase amorfa del polímero, así como de su movilidad. Por ello, los valores obtenidos en la dirección P son, en todos los casos, superiores a los obtenidos en la dirección S. En efecto, debido al alto grado de orientación en la piel, la movilidad de la fase amorfa es más limitada. El valor de S_{Tg} disminuye a medida que aumenta la concentración de carga, al ser menor la fracción de material polimérico, el cual es el responsable del comportamiento visco-elástico. Por otra parte, en la dirección P, el contenido y la movilidad de la fase amorfa son homogéneos en la pieza inyectada, al no observarse diferencias entre las probetas L y T.

Para los ensayos realizados sobre la piel de las probetas (S), se puede observar que la adición de 2% en peso de hidróxido de magnesio se traduce por una caída importante del valor de S_{Tg} . Debido a la acción nucleante de la carga, se obtiene una estructura cristalina más fina, lo que resulta en el menor contenido de fase amorfa del H2H5. La intensidad de la transición vítrea se mantiene aproximadamente constante hasta un 20% en peso y

disminuye por encima de esta concentración límite. Además, para bajos contenidos de carga, el valor de S_{Tg} es mayor para la probeta L que para la probeta T. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de carga mineral, los valores obtenidos para ambas probetas convergen hacia un mismo valor, por lo que la diferencia entre L y T desaparece por encima del 20%. Esto se debe a que, por debajo del 20% en peso de carga, la probeta L es la probeta con el mayor grado de orientación del polímero y el mayor espesor de piel, lo que resulta en una doble contribución a la restricción al movimiento de las moléculas de PP. Por el contrario, por encima del 20%, la orientación del polímero es mayor para la probeta T, debido a la influencia de las partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pero el espesor de la piel sigue más importante para la probeta L. Aunque de diferentes naturalezas, las dos restricciones a la transición vítrea tiene un efecto equivalente sobre el valor de S_{Tg} .

Influencia de las características de la carga mineral:

Los valores obtenidos mediante el Análisis Dinámico Mecánico para la respuesta dinámica de los materiales de la segunda serie y cargados con un 40% en peso de diferentes grados de hidróxidos se presentan en la Tabla 5.18.

Como puede observarse comparando los resultados obtenidos para H40H5L y H40H5KV con los de H40H5, la aplicación de un recubrimiento superficial lubricante resulta, de un modo general, en una reducción del valor de E' , y un aumento del valor de $\tan \delta$ y de S_{Tg} , respecto al mismo grado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sin tratar. Esto se debe al menor nivel de interacciones en la interfaz partícula/matriz al estar separadas las dos fases por el recubrimiento superficial. En este sentido, cabe destacar que, a pesar de la mayor orientación de las partículas con tratamiento superficial, el valor de E' es menor que el obtenido para H40H5, lo que indica que el grado de interacción prevalece sobre la rigidez del material ante el nivel de orientación de la piel.

Esta falta de interacción entre partículas y matriz también aparece en una reducción de la acción nucleante de la carga mineral sobre la matriz de polipropileno, lo que resulta en una menor restricción del comportamiento visco-elástico del material y, por lo tanto, en un valor mayor de $\tan \delta$ para los grados con tratamiento superficial.

Tabla 5.18. Resultados del análisis dinámico mecánico para los materiales cargados con 40% de diversas cargas minerales.

Material		E' (GPa)	$\tan \delta$	T_g (°C)	S_{Tg}
H40H5	LS	2.08	0.035	1.2	0.49
	LP	1.34	0.057	-1.2	0.82
	TS	1.88	0.026	0.8	0.51
	TP	1.27	0.062	-2.2	0.76
H40H5L	LS	1.76	0.040	1.2	0.55
	LP	1.03	0.066	-1.0	0.83
	TS	1.53	0.048	1.0	0.62
	TP	1.05	0.072	-1.2	0.68
H40H5KV	LS	1.67	0.026	-0.4	0.57
	LP	1.05	0.065	-3.0	0.82
	TS	1.55	0.030	0.6	0.53
	TP	1.06	0.078	-1.4	0.55
H40OL	LS	1.90	0.038	0.6	0.53
	LP	1.10	0.062	-2.2	0.82
	TS	1.75	0.037	-0.2	0.48
	TP	1.09	0.055	-2.0	0.67
H40ON	LS	1.72	0.039	1.2	0.70
	LP	0.95	0.064	-4.2	0.74
	TS	1.69	0.039	0.6	0.61
	TP	1.02	0.0056	-1.6	0.82

Finalmente, la menor interacción entre partícula y matriz y la limitada actividad de nucleación provoca un aumento de la intensidad de transición vítrea debido al mayor contenido de fase amorfa y a la mayor movilidad de las moléculas poliméricas.

Por otra parte, comparando los resultados obtenidos con hidróxidos de aluminio sin tratar y los obtenidos para H40H5, se puede observar que el valor de E' es menor para los compuestos con $\text{Al}(\text{OH})_3$. Esto se debe, por una parte, a la menor orientación de las partículas rígidas, así como a su menor relación de tamaños.

Considerando el valor de $\tan \delta$ obtenido en la dirección S, se puede observar que cuando el espesor de la piel es el factor predominante (caso de la probeta L), el comportamiento visco-elástico no se ve afectado por la naturaleza de la carga utilizada. Por el contrario, cuando domina la orientación de las partículas (caso probeta T), el valor de $\tan \delta$ es mayor para H40OL, indicando una mayor movilidad de las moléculas del polímero. El valor de la tangente de pérdidas no se ve afectado por el tamaño de las partículas.

La intensidad de transición vítrea, por su parte, no se ve afectada al substituir el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ por $\text{Al}(\text{OH})_3$. Sin embargo, el uso de un grado más grueso de hidróxido de aluminio resulta en un aumento del valor de S_{Tg} debido a la mayor movilidad de las moléculas poliméricas de la fase amorfa y también a la estructura cristalina más gruesa.

5.3. COMPORTAMIENTO MECÁNICO

A continuación, se reportan los resultados obtenidos durante la caracterización mecánica de los materiales preparados. Estos resultados se discuten en base a la estructura de las probetas observadas en el Apartado 5.2.

5.3.1. Comportamiento a tracción

La caracterización mecánica a baja velocidad de deformación se realiza con una configuración de tracción, al ser esta configuración la más crítica para los materiales plásticos. Los ensayos se llevaron a cabo a diferentes velocidades de desplazamiento de las mordazas, en el rango 1-500 mm/min, para poner de manifiesto el comportamiento visco-elástico de los materiales estudiados.

El análisis de los resultados de tracción se realiza en tres etapas. En un primer tiempo, se estudia la influencia de la concentración de hidróxido de magnesio sobre el comportamiento mecánico, tanto para materiales a base de PP homopolímero (primera serie), como para materiales a base de PP copolímero (tercera serie). En un segundo tiempo, se considera la influencia de las características de las partículas rígidas mediante la segunda serie de materiales. Finalmente, se comparan los resultados obtenidos con los valores predichos por los modelos teóricos y semi-empíricos descritos en el Capítulo 2.

5.3.1.1. Influencia del contenido de $Mg(OH)_2$

Materiales basados en homopolímero:

En las Figuras 5.21 y 5.22, se muestran los registros tensión-deformación obtenidos para los diferentes materiales de la primera serie, a saber, los materiales basados en matriz homopolimérica y cargados con *Magnifin* H5, con unas velocidades de 10 y 500 mm/min, respectivamente.

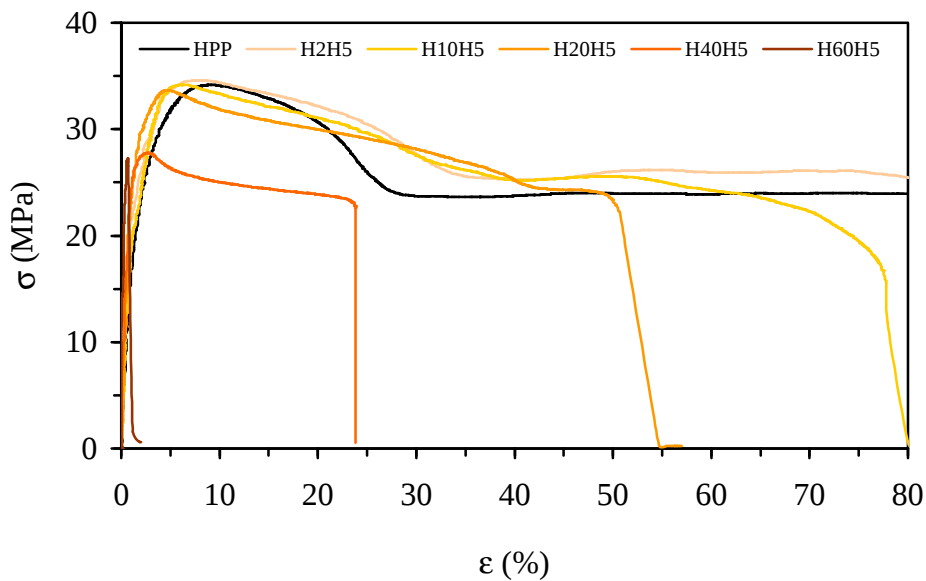


Figura 5.21. Registros de tracción para los materiales de homopolímero cargado con Magnifin H5 ensayados a 10 mm/min.

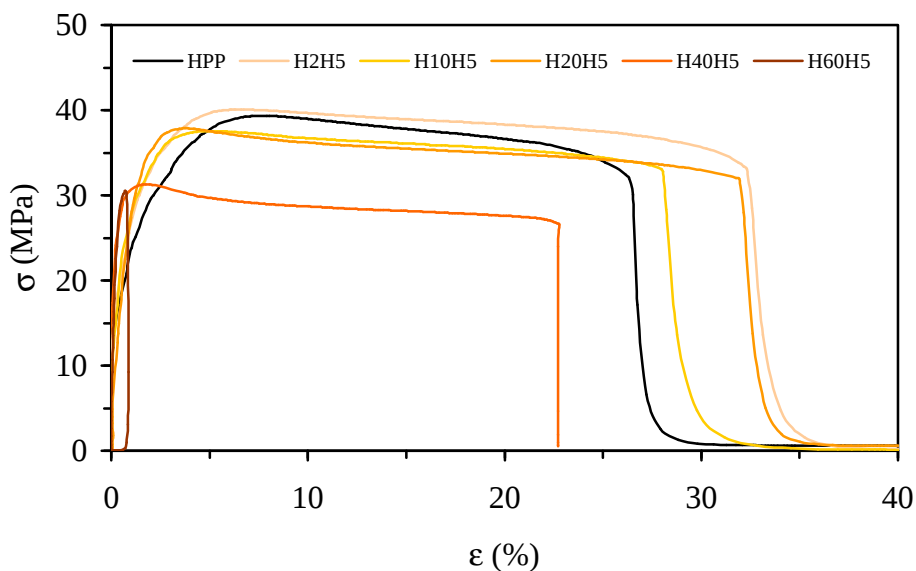


Figura 5.22. Registros de tracción para los materiales basados en homopolímero/Magnifin H5 ensayados a 500 mm/min.

En todos los casos, se puede observar, a bajos niveles de deformación, una zona lineal donde la tensión y la deformación se pueden considerar proporcionales. Esta zona

corresponde al régimen de deformación elástica, durante el cual el material sigue la ley de Hooke, por lo que la relación entre la tensión y la deformación se puede obtener a través del módulo de Young, E .

A mayor nivel de deformación, la curva tensión-deformación pierde la linealidad debido a la deformación plástica. La aparición de esta deformación plástica se puede observar a escala macroscópica a través del emblanquecimiento de la zona deformada. Además, a partir de un cierto nivel de deformación, la tensión necesaria para seguir deformando la probeta disminuye. Esto se debe a la formación de una zona de sección menor, la cual se denomina generalmente como *cuello de estricción*, y asociada al mecanismo de deformación plástica de los materiales basados en polipropileno, a saber, la cedencia por cizalla. Al tratarse de un proceso de deformación a volumen constante, el estiramiento de la probeta se ve acompañado por una reducción de la sección efectiva de la probeta y, por lo tanto por una disminución del valor de la tensión ingenieril. Una vez la estricción se ha desarrollado totalmente, el valor de la tensión se estabiliza y la zona de estricción se propaga a lo largo de la sección constante de la probeta, con un valor de tensión constante hasta la rotura de la probeta.

En la Figura 5.23, se puede observar el aspecto de las probetas después del ensayo de tracción. Para todos los materiales estudiados, la deformación plástica aparece en la misma zona de la probeta, a saber, en el extremo de la zona de sección constante del lado opuesto al punto de inyección. En efecto, este punto corresponde al punto de menor resistencia de la probeta debido a la menor sección efectiva y al menor nivel de compactación del material, el cual va disminuyendo desde el punto de inyección. También, como se ha visto durante el análisis por difracción de los rayos X, el nivel de orientación de las moléculas poliméricas disminuye con la distancia desde el punto de inyección, resultando en una menor resistencia del material.

La observación de las probetas ensayadas, y en particular de la deformación plástica, aporta informaciones interesantes. Por una parte, la reducción de sección debida a la estricción se ve limitada a medida que aumenta la concentración de carga mineral, si bien que, a partir de un 40% en peso, el cuello de estricción está limitado en el punto de rotura. Esto se debe al menor contenido de polímero, es decir del material que se deforma. Además, las partículas rígidas dispersadas en la matriz pueden actuar como puntos de anclajes y limitar el flujo plástico. Una mayor velocidad de desplazamiento de las

mordazas resulta también en una reducción del flujo plástico, con la asociada limitación de la estricción.

La localización de la deformación plástica se ve afectada de manera importante por la carga mineral. En efecto, para el polipropileno sin cargar, el emblanquecimiento del material está muy localizado al nivel del cuello de estricción, resultando en una reducción muy brusca de la sección de la probeta. A medida que aumenta el contenido de carga mineral, se observa que el cambio de sección se suaviza y se extiende sobre una mayor longitud de probeta. Por otra parte, y aunque el punto de máxima deformación sigue siendo el punto más alejado de la entrada de la cavidad, el emblanquecimiento se extiende fuera del cuello de estricción, a lo largo de la parte de sección constante de la probeta. Un caso interesante es el del material cargado con un 40% en peso, para el cual se puede observar la aparición de estrías blancas, parecidas a *crazes*, en el límite de la zona blanquecina.

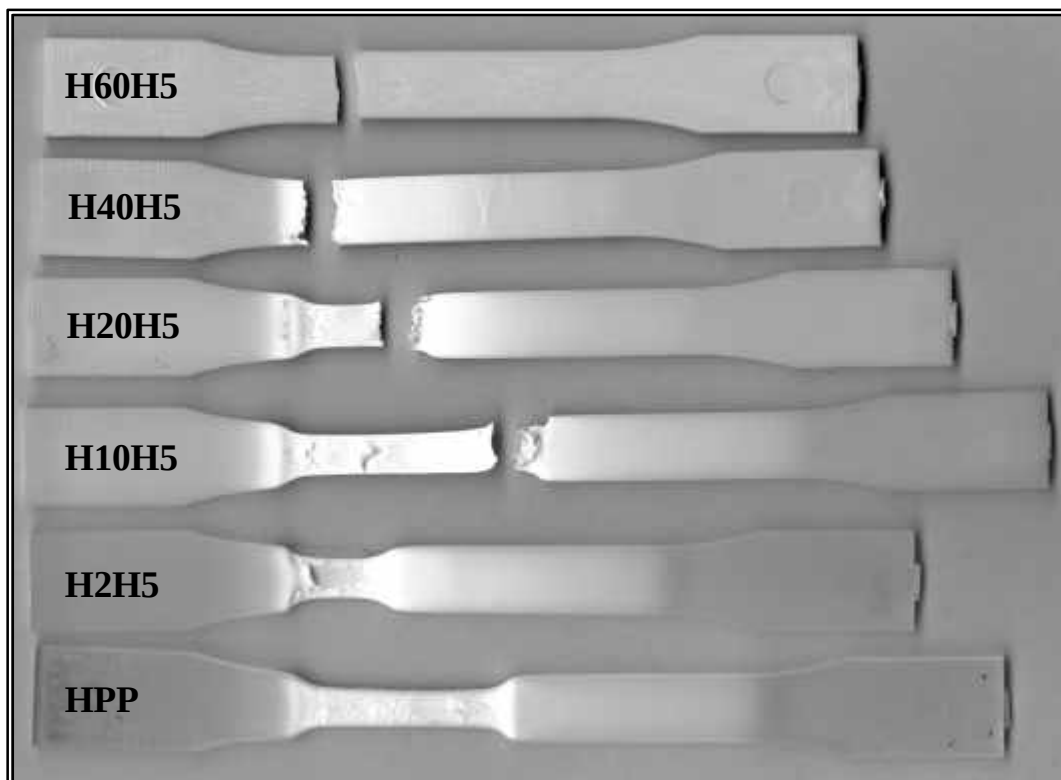


Figura 5.23. Evolución del aspecto macroscópico de la deformación plástica con el contenido de carga mineral. Probetas ensayadas en tracción a 10 mm/min.

Existen varios mecanismos de deformación plástica para los compuestos de polipropileno cargados con partículas rígidas, pero los más importantes son la cedencia por cizalla y el despegue (*debonding*) de la interfaz partícula/matriz [Kinloch, 1983]. La observación del aspecto de las probetas permite notar que el mecanismo de deformación del material evoluciona a medida que aumenta el contenido de carga mineral. En este sentido, Dubnikova *et al.* [1997] observan que existe una transición entre los dos mecanismos de deformación de compuestos PP-ATH. Para un contenido de carga inferior al 20% en volumen (caso del 40% en peso aquí), los procesos de despegue de la interfaz y de deformación del polipropileno ocurren de forma separada, mientras que, por encima de esta concentración límite, la correlación de ambos procesos de deformación resulta en la formación de una estructura parecida a una *craze* (*craze-like*), debido al proceso de cavitación posterior al despegue de la interfaz partícula/matriz, el cual conduce a una estructura de cavidades separadas por fibrillas de matriz polimérica. Esta estructura también se denomina *croids* [Starke, 1998], como combinación de *craze* y de *voids*.

Asimismo, parece ser que, para bajas concentraciones de carga mineral, la cedencia por cizalla es predominante, lo que resulta en una deformación plástica muy localizada y una estricción importante. A medida que aumenta el contenido de partículas, la influencia de las *croids* se hace mayor. El caso extremo es el del material cargado con 60% en peso, para el cual la rotura de las probetas ocurre de manera frágil, con ausencia de emblanquecimiento. Esto se debe al alto número de partículas, el cual, asociado a la inmovilización de una cierta cantidad de material a la superficie de estas, implica una deformabilidad muy reducida de la matriz.

El estudio de los micro-mecanismos de deformación plástica de los compuestos se realiza en el estudio fractográfico (Apartado 5.4.3.).

A partir de los registros σ - ϵ , se determinan los valores del módulo de Young, así como de la tensión y de la deformación en los puntos de cedencia y de rotura. Estos valores vienen compilados en las Tablas 5.19, 5.20 y 5.21. Cabe destacar que, como se ha comentado anteriormente, la rotura de la probeta de H60H5 ha ocurrido anteriormente a la cedencia, independientemente de la velocidad de desplazamiento de las mordazas. Además, el extensómetro láser utilizado ha mostrado una resolución limitada sobre todo a bajo nivel de deformación, lo que ha complicado la determinación del valor del módulo elástico.

Tabla 5.19. Valores en GPa del módulo de Young para los materiales de la primera serie.

Material	Velocidad de desplazamiento de las mordazas (mm/min)				
	5	10	50	100	500
HPP	1.32 ± 0.11	1.34 ± 0.11	1.59 ± 0.15	1.72 ± 0.18	1.90 ± 0.05
H2H5	1.32 ± 0.06	1.60 ± 0.05	1.70 ± 0.09	2.00 ± 0.13	2.05 ± 0.12
H10H5	1.34 ± 0.20	2.01 ± 0.15	2.12 ± 0.17	2.25 ± 0.24	2.66 ± 0.09
H20H5	2.00 ± 0.07	2.12 ± 0.07	2.55 ± 0.13	2.67 ± 0.21	3.11 ± 0.10
H40H5	2.53 ± 0.01	2.60 ± 0.19	2.97 ± 0.46	2.94 ± 0.46	3.73 ± 0.18
H60H5	4.11 ± 0.10	4.29 ± 0.07	4.47 ± 0.20	5.12 ± 1.40	7.73 ± 0.77

Tabla 5.20. Valores de la resistencia y de la deformación a la cedencia para la primera serie.

Material		Velocidad de desplazamiento de las mordazas (mm/min)				
		5	10	50	100	500
HPP	σ_y (MPa)	33.46 ± 0.17	34.31 ± 0.09	36.34 ± 0.36	36.07 ± 0.11	39.28 ± 0.05
	ϵ_y (%)	9.50 ± 0.21	9.32 ± 0.04	8.83 ± 0.33	9.04 ± 0.31	7.69 ± 0.01
H2H5	σ_y (MPa)	34.26 ± 0.27	34.93 ± 0.27	36.75 ± 0.27	37.92 ± 0.42	40.06 ± 0.11
	ϵ_y (%)	7.76 ± 0.43	7.77 ± 0.41	7.13 ± 0.12	7.38 ± 0.36	7.40 ± 0.52
H10H5	σ_y (MPa)	33.53 ± 0.42	34.51 ± 0.21	35.76 ± 0.74	36.76 ± 0.68	38.25 ± 0.54
	ϵ_y (%)	6.05 ± 0.65	6.11 ± 0.36	6.02 ± 0.39	5.76 ± 0.34	5.10 ± 0.21
H20H5	σ_y (MPa)	32.36 ± 0.66	33.86 ± 0.52	35.45 ± 0.18	36.21 ± 0.73	38.05 ± 0.41
	ϵ_y (%)	4.89 ± 0.20	4.58 ± 0.37	4.20 ± 0.13	4.30 ± 0.30	3.78 ± 1.67
H40H5	σ_y (MPa)	25.87 ± 0.17	27.82 ± 0.28	28.98 ± 0.06	28.58 ± 0.28	31.18 ± 0.09
	ϵ_y (%)	2.08 ± 0.47	2.37 ± 0.21	2.35 ± 0.12	2.64 ± 0.16	1.67 ± 0.08
H60H5	σ_y (MPa)	---	---	---	---	---
	ϵ_y (%)	---	---	---	---	---

* Fractura de las probetas anterior a la cedencia.

Tabla 5.21. Valores de la resistencia y de la deformación a la rotura para la primera serie.

Material		Velocidad de desplazamiento de las mordazas (mm/min)				
		5	10	50	100	500
HPP	σ_{rot} (MPa)	24.93 ± 0.08	23.38 ± 0.25	26.51 ± 1.20	27.10 ± 1.31	32.70 ± 1.52
	ϵ_{rot} (%)	>200	>200	31.1 ± 3.4	31.4 ± 3.3	26.0 ± 5.4
H2H5	σ_{rot} (MPa)	26.63 ± 0.45	25.63 ± 0.70	27.26 ± 1.24	28.80 ± 1.72	33.38 ± 0.51
	ϵ_{rot} (%)	> 200	> 200	35.5 ± 8.1	34.9 ± 9.2	33.7 ± 4.3
H10H5	σ_{rot} (MPa)	27.71 ± 0.47	22.02 ± 2.86	29.94 ± 1.45	30.59 ± 0.78	32.46 ± 1.55
	ϵ_{rot} (%)	> 200	80.5 ± 19.9	23.4 ± 5.0	21.8 ± 6.5	33.1 ± 10.4
H20H5	σ_{rot} (MPa)	28.60 ± 1.04	22.82 ± 1.39	28.19 ± 0.82	28.92 ± 0.51	32.43 ± 0.51
	ϵ_{rot} (%)	> 200	43.7 ± 12.9	29.1 ± 4.9	30.0 ± 4.0	30.6 ± 3.0
H40H5	σ_{rot} (MPa)	21.45 ± 0.21	22.89 ± 0.67	23.59 ± 0.44	23.55 ± 0.71	26.56 ± 0.05
	ϵ_{rot} (%)	52.9 ± 17.8	23.33 ± 4.21	23.9 ± 12.8	30.6 ± 5.5	23.9 ± 1.5
H60H5	σ_{rot} (MPa)	26.74 ± 1.08	27.15 ± 0.29	29.13 ± 0.35	28.45 ± 0.17	30.46 ± 0.11
	ϵ_{rot} (%)	0.76 ± 0.13	0.87 ± 0.16	0.70 ± 0.15	0.69 ± 0.14	0.61 ± 0.20

De la misma manera que para los ensayos dinámicos, el valor del módulo elástico aumenta con el contenido de carga mineral, como cabía esperar debido a la mayor rigidez de las partículas. La orientación de las partículas anisotrópicas observada durante el análisis estructural también contribuye a una mayor rigidez del material. Cabe destacar que el aumento del valor de E es notable incluso con un contenido de carga mineral del 2% en peso. A este nivel de concentración de carga, ni las interacciones en la interfaz partícula/matriz ni la orientación de las partículas pueden justificar una modificación notable de las propiedades mecánicas del material. La única explicación posible es la modificación de la estructura cristalina por la acción nucleante de la carga mineral. En efecto, a pesar de no haberse observado una actividad de nucleación importante para el H2H5 durante el estudio de la cristalinidad de los materiales, es probable que, en las condiciones de enfriamiento brusco asociadas con el moldeo por inyección, la existencia de sitios de nucleación heterogénea resulte en una modificación importante de la estructura cristalina del polipropileno.

Considerando la cedencia de los materiales, el aumento del contenido de carga mineral resulta en una reducción de los valores de la resistencia y de la tensión en la cedencia,

excepto para el material cargado con un 2% en peso de H5. En este último caso, la resistencia a la tracción aumenta sensiblemente respecto al material sin cargar, debido a la acción nucleante de la carga, mientras que el valor de la deformación a la cedencia disminuye. La reducción del valor de la resistencia del material con la concentración de carga mineral se debe principalmente a la mala adhesión entre las partículas y la matriz, lo que provoca el despegue de la interfaz. La sección efectiva se ve por lo tanto reducida y el valor de la tensión ingenieril disminuye. Por otra parte, las partículas rígidas presentes en el seno de la matriz actúan como puntos de anclaje para las moléculas poliméricas, lo que resulta en una reducción del flujo de material, y por lo tanto de la deformación.

La rotura del material también se ve afectada por la presencia de la carga. Asimismo, la tensión a la rotura aumenta al incorporar un 2% en peso de partículas, debido otra vez a la acción nucleante de la carga, y disminuye al añadir un mayor contenido de carga hasta un 40% en peso, lo que se tiene que asociar con la reducción de sección efectiva. Cabe destacar que el material cargado con un 60% en peso presenta un valor de tensión de rotura mayor que los demás materiales, aunque la sección efectiva es en este caso, obviamente, la menor. Esto se explica por el hecho de que, para este material, la rotura ocurre antes que la cedencia, por lo que la sección efectiva es en realidad mayor que para los demás materiales.

Las características viscoelásticas de los materiales preparados se ponen de manifiesto cuando se considera la evolución de los valores de E y σ_y con la velocidad de desplazamiento de mordazas. En este sentido, las Figuras 5.24 y 5.25 presentan la evolución del módulo de Young y de la resistencia a la tracción, respectivamente, con la velocidad de deformación, $\dot{\epsilon}$. Los valores de σ_y del material cargado con un 60% en peso no se han reportado, al observarse que para este material la fractura catastrófica ocurre antes que la cedencia.

Al aumentar la velocidad de ensayo, los materiales presentan un comportamiento más elástico y menos viscoso, lo que se traduce por un aumento del valor de la tensión y una restricción de la deformación. Al ser la relación entre estas dos magnitudes, la rigidez del material aumenta también a medida que se incrementa la velocidad del ensayo.

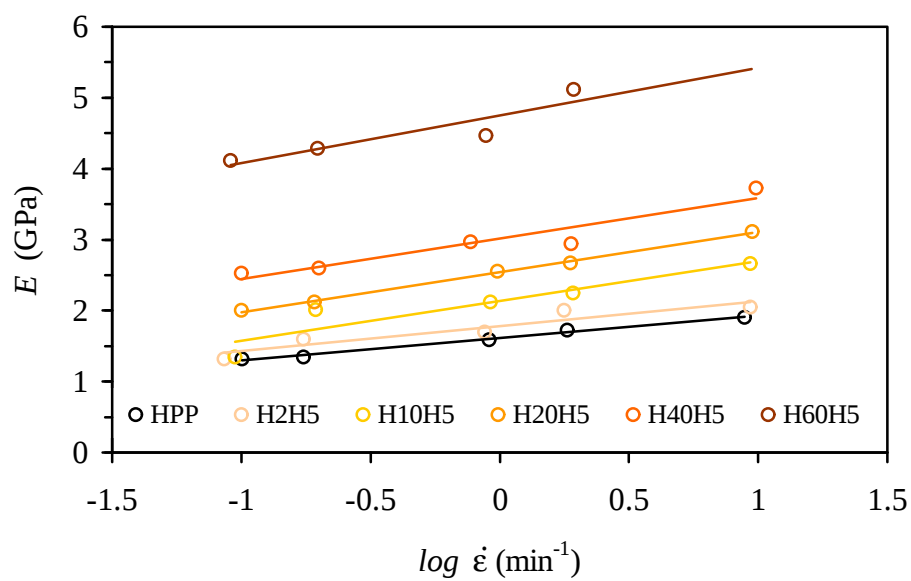


Figura 5.24. Dependencia del módulo de Young respecto a la velocidad del ensayo.

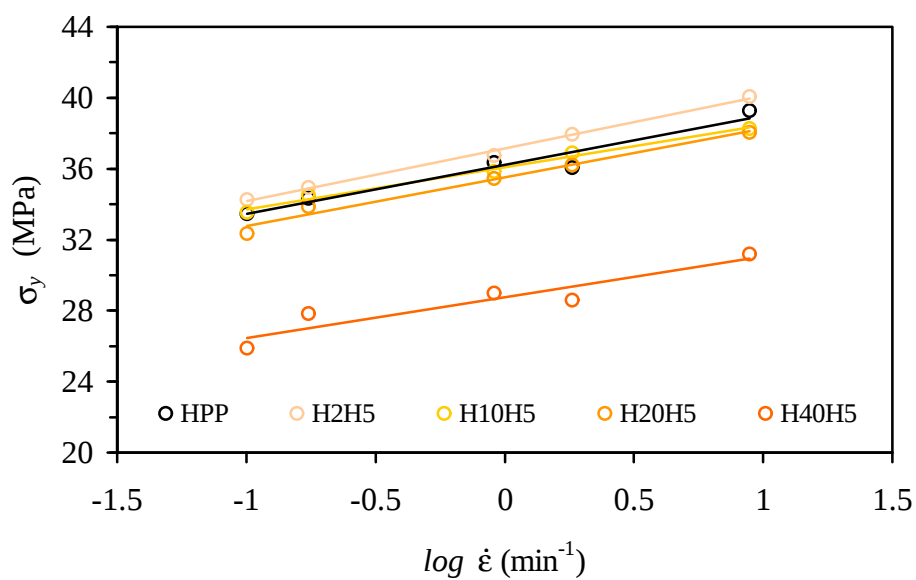


Figura 5.25. Dependencia de la resistencia a la tracción respecto a la velocidad del ensayo.

Finalmente, se puede observar que el carácter viscoelástico afecta también los valores de la resistencia y la deformación en el punto de rotura. Las tendencias son idénticas a las observadas para el punto de cedencia, a saber, un aumento de la tensión y una reducción de la deformación a medida que aumenta la velocidad del ensayo. Los valores de la deformación en la rotura muestran un alto nivel de dispersión a baja velocidad de ensayo. Este error experimental disminuye a medida que aumenta la velocidad de deformación.

Materiales basados en copolímero en bloque:

Los materiales de la tercera serie, basados en copolímero en bloque y cargados con *Magnifin* H5L, fueron ensayados a tracción con velocidades de 1, 10 y 100 mm/min. Los registros tensión-deformación obtenidos con una velocidad de desplazamiento de mordazas de 10 mm/min se presentan en la Figura 5.26. De la misma manera que para los materiales basados en homopolímero, la formación de un cuello de estricción provoca la disminución del valor de la tensión aplicada, a partir del punto de cedencia. La estricción de la probeta se ve limitada por la presencia de la carga mineral, lo que resulta en una menor reducción del valor de la tensión una vez se haya formado totalmente el cuello.

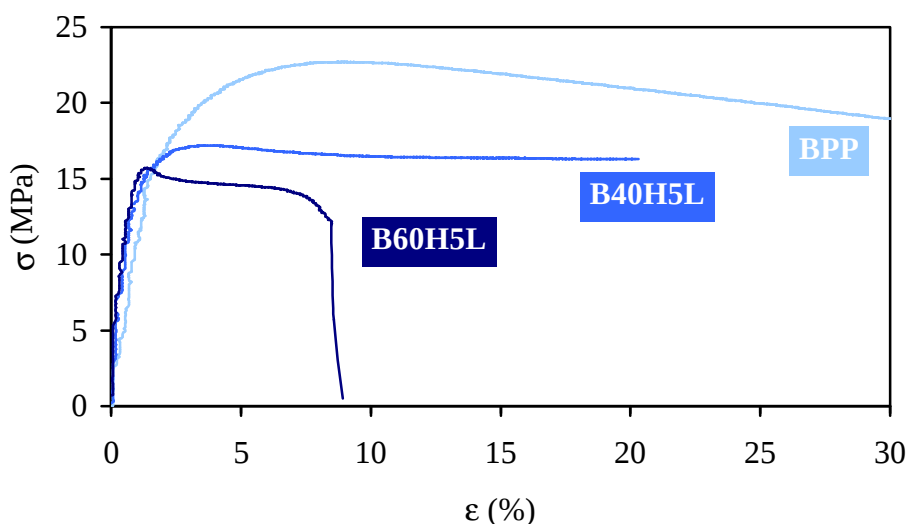


Figura 5.26. Registros de los ensayos de tracción para los materiales PP copolímero/Magnifin H5L ($v=10\text{mm/min}$).

Las probetas ensayadas se pueden observar en la Figura 5.27, para unas velocidades de ensayo de 10 mm/min. De la misma manera que para los materiales basados en PP homopolímero, el cuello de estricción está muy pronunciado y localizado en la zona opuesta al punto de inyección para el material sin cargar. Sin embargo, el emblanquecimiento no está limitado al cuello de estricción pero aparece a lo largo de toda la región de sección constante. Para el material cargado con 40% en peso, el emblanquecimiento también se extiende a través de toda la zona de sección constante de la probeta pero la estricción es mucho menos pronunciada, aunque se puede comprobar que la sección es menor en el punto de menor compactación. Para un 60% de carga mineral, no se observa la estricción, excepto durante el ensayo y únicamente en el punto de rotura. Para este material, aparecen estrías blancas, de la misma manera que para el material de la primera serie cargado con 40% de partículas no tratadas. Se puede ver claramente que la concentración de estas estrías es máxima en el punto más alejado de la entrada de la cavidad. En realidad, esta zona es donde aparecen las primeras estrías, propagándose este fenómeno a lo largo de la sección constante de la probeta durante el ensayo, de manera similar a la propagación del cuello de estricción, para materiales poco cargados.

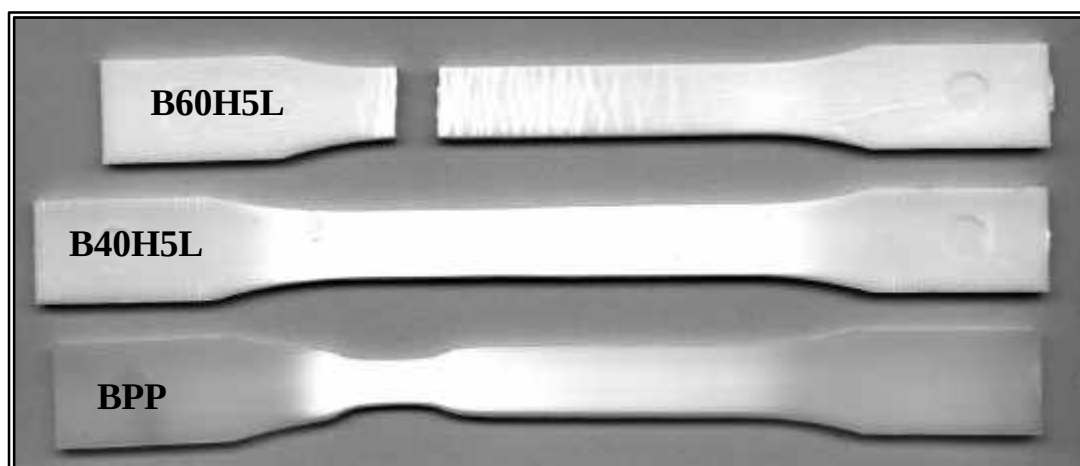


Figura 5.27. Probetas de los materiales de la tercera serie ensayados a tracción a 10 mm/min).

Aparece que para la segunda serie, existe también una transición con la concentración de carga entre los mecanismos de deformación de los materiales. Sin embargo, esta transición está desplazada hacia valores mayores de concentración de partículas. En efecto, la apariencia de la probeta de B60H5L es muy parecida a la de la probeta de

H40H5. Si se admite que esta transición se debe a la mayor restricción de la deformación de la matriz y a la mayor contribución del despegue de la interfaz partícula-matriz, se puede explicar el desplazamiento de la transición para los materiales de la tercera serie por la mayor deformabilidad del PP copolímero, asociada a valores menores de la resistencia a la tracción, y a la menor restricción del polímero en la superficie de las partículas, debido al tratamiento superficial lubricante.

Los valores del módulo de Young, de la resistencia y la deformación a la cedencia y a la rotura se presentan en la Tabla 5.22. De un modo general, los materiales presentan valores menores del módulo elástico y de la resistencia a la tracción respecto a los materiales basados en homopolímero. Esto se debe esencialmente a la menor rigidez y resistencia a la tracción de la matriz copolimérica, y al menor nivel de interacción en la interfaz debido al tratamiento superficial. Por otra parte, el uso del copolímero en bloque conlleva un mayor nivel de deformación del material, tanto en el punto de cedencia como en la rotura.

Tabla 5.22. Parámetros mecánicos para los materiales de la tercera serie.

v	1 mm/min			10 mm/min			100 mm/min		
W_p (%)	0	40	60	0	40	60	0	40	60
E (GPa)	1.10	1.50	2.18	1.21	1.78	3.06	1.49	1.93	3.65
σ_y (MPa)	20.1	17.3	14.7	22.8	17.2	15.6	25.3	19.8	15.8
ϵ_y (%)	8.43	3.43	1.93	8.52	3.66	1.31	7.33	5.25	1.53
σ_{rot} (MPa)	19.8	15.9	13.7	20.7	16.3	12.4	11.7	16.8	14.2
ϵ_{rot} (%)	*	*	12.3	*	*	8.63	87.6	172	30.4

* mayor que 150%

Por lo que a la influencia de la carga mineral se refiere, las principales tendencias son idénticas a las observadas con el homopolímero cargado con Magnifin H5, a saber, un aumento del módulo de Young con el contenido de hidróxido de magnesio y una reducción del valor de la resistencia a la tracción, debiéndose esta última a la reducción de la sección efectiva.

5.3.1.2. Influencia de las características de la carga mineral

Los registros tensión-deformación de los materiales de la segunda serie, a saber, los materiales basados en PP homopolímero y cargados con un 40% en peso de diferentes tipos de carga mineral, vienen presentados en la Figura 5.28, para una velocidad de ensayo de 10 mm/min. Las observaciones se hacen en referencia al material cargado con un 40% en peso de Magnifin H5, el cual pertenece también a la primera serie, por lo que su comportamiento mecánico viene descrito en el apartado anterior.

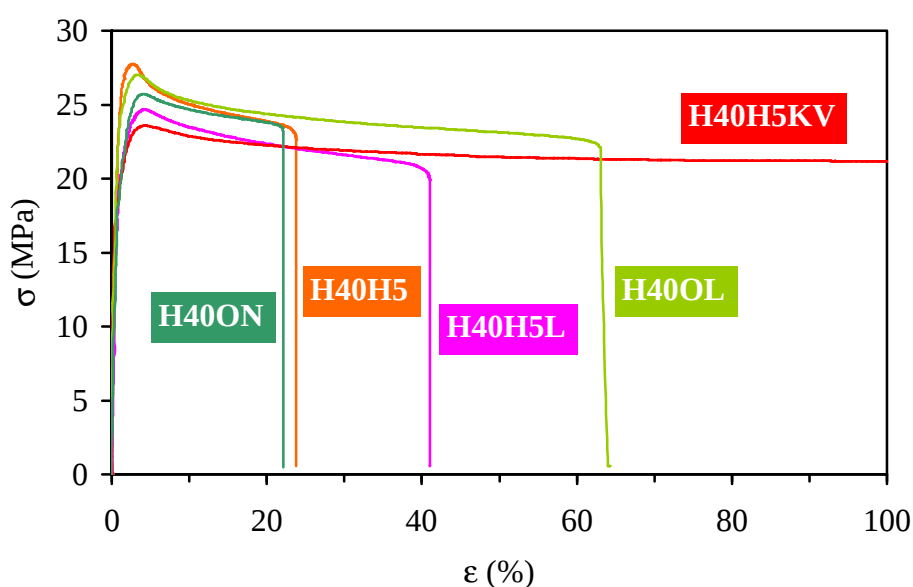


Figura 5.28. Registros σ - ϵ de tracción para los materiales basados en PP homopolímero y cargados con 40% de diversos tipos de carga mineral.

Los valores del módulo de Young, de la resistencia y deformación en la cedencia y en la rotura se presentan en las Tablas 5.23, 5.24 y 5.25. El uso de un tratamiento superficial resulta en una reducción del valor del módulo elástico y de la resistencia a la tracción, y en un aumento de la deformación del material. Esto se debe a un menor grado de interacciones en la interfaz partícula-matriz el cual resulta en una menor transmisión de esfuerzos entre las dos fases a bajo nivel de deformación, y en un proceso de despegue más fácil. En este sentido, Jancar y Kucera [1990-a] reportan que un tratamiento de ácido

esteárico en la superficie de partículas de carbonato cálcico provoca la reducción del trabajo termodinámico de adhesión.

Tabla 5.23. Valores en MPa del módulo de Young de los materiales de la segunda serie.

Material	Velocidad de desplazamiento de las mordazas (mm/min)				
	5	10	50	100	500
H40H5	2.53 ± 0.01	2.60 ± 0.19	2.97 ± 0.46	2.94 ± 0.46	3.73 ± 0.18
H40H5L	2.31 ± 0.07	2.29 ± 0.15	2.42 ± 0.07	2.68 ± 0.10	3.29 ± 0.07
H40H5KV	2.37 ± 0.24	2.56 ± 0.09	2.60 ± 0.16	2.90 ± 0.23	3.39 ± 0.12
H40OL	2.40 ± 0.42	2.51 ± 0.22	2.83 ± 0.28	2.84 ± 0.41	---
H40ON	2.11 ± 0.09	2.39 ± 0.27	2.73 ± 0.09	2.76 ± 0.21	---

Tabla 5.24. Valores de la tensión y de la deformación en el punto de cedencia para los materiales de la segunda serie.

Material		Velocidad de desplazamiento de las mordazas (mm/min)				
		5	10	50	100	500
H40H5	σ_y (MPa)	25.87 ± 0.17	27.82 ± 0.28	28.98 ± 0.06	28.58 ± 0.28	31.18 ± 0.09
	ϵ_y (%)	2.08 ± 0.47	2.37 ± 0.21	2.35 ± 0.12	2.64 ± 0.16	1.67 ± 0.08
H40H5L	σ_y (MPa)	23.67 ± 0.16	24.27 ± 0.23	26.10 ± 0.11	25.52 ± 0.22	27.77 ± 0.10
	ϵ_y (%)	4.19 ± 0.17	4.25 ± 0.15	3.83 ± 0.13	4.62 ± 0.29	3.84 ± 0.04
H40H5KV	σ_y (MPa)	22.73 ± 0.09	23.49 ± 0.09	24.94 ± 0.02	24.93 ± 0.14	27.18 ± 0.01
	ϵ_y (%)	4.38 ± 0.29	4.29 ± 0.07	4.55 ± 0.34	4.55 ± 0.17	3.68 ± 0.12
H40OL	σ_y (MPa)	25.99 ± 0.38	27.14 ± 0.19	28.25 ± 0.26	29.74 ± 0.40	30.79 ± 0.39
	ϵ_y (%)	3.24 ± 0.28	3.31 ± 0.22	3.25 ± 0.34	3.23 ± 0.14	2.88 ± 0.12
H40ON	σ_y (MPa)	24.18 ± 0.02	25.50 ± 0.23	26.63 ± 0.28	26.97 ± 0.30	28.71 ± 0.60
	ϵ_y (%)	4.45 ± 0.33	4.06 ± 0.24	4.14 ± 0.22	3.76 ± 0.16	3.26 ± 0.37

Tabla 5.25. Valores de la tensión y de la deformación a la rotura para los materiales de la segunda serie.

Material		Velocidad de desplazamiento de las mordazas (mm/min)				
		5	10	50	100	500
H40H5	σ_r (MPa)	21.45 ± 0.21	22.89 ± 0.67	23.59 ± 0.44	23.55 ± 0.71	26.56 ± 0.05
	ϵ_r (%)	52.9 ± 17.8	23.33 ± 4.21	23.9 ± 12.8	30.6 ± 5.5	23.9 ± 1.5
H40H5L	σ_r (MPa)	19.75 ± 0.35	19.91 ± 0.25	22.00 ± 0.09	22.37 ± 0.14	24.76 ± 0.35
	ϵ_r (%)	55.2 ± 12.7	45.2 ± 11.0	42.7 ± 4.8	28.6 ± 4.5	29.7 ± 0.2
H40H5KV	σ_r (MPa)	18.90 ± 0.2	20.09 ± 0.20	19.99 ± 0.77	20.80 ± 0.37	23.60 ± 0.46
	ϵ_r (%)	> 200	194.1 ± 22.9	86.1 ± 16.3	86.0 ± 17.1	66.3 ± 1.1
H40OL	σ_r (MPa)	21.61 ± 0.68	22.30 ± 0.20	24.05 ± 0.26	24.95 ± 0.55	27.00 ± 0.31
	ϵ_r (%)	39.9 ± 20.5	57.5 ± 9.2	31.7 ± 9.3	36.5 ± 5.7	33.7 ± 13.5
H40ON	σ_r (MPa)	21.72 ± 0.24	22.84 ± 0.33	24.59 ± 0.35	24.90 ± 0.47	26.74 ± 0.47
	ϵ_r (%)	44.6 ± 8.8	27.3 ± 8.7	24.4 ± 2.5	26.3 ± 4.4	21.5 ± 7.1

Sin embargo, esto no explica por que la reducción de la rigidez es mayor para el material cargado con H5L, mientras que la reducción del valor de σ_y se ve más pronunciada para el H40H5KV. Como la deformación en el punto de cedencia es equivalente para estos dos materiales, se puede decir que la mayor deformación a rotura del H40H5KV se debe a una mayor deformabilidad del material después de la cedencia, es decir, a un grado menor de interacciones entre partículas y matriz. Pero entonces el valor de la rigidez debería ser mayor para el material cargado con H5L, y no, como es el caso aquí, para el material cargado con H5KV. La explicación de este fenómeno se tiene que buscar en el método de aplicación del tratamiento superficial. En efecto, tal y como se ha explicado en el apartado 3.2.2, el tratamiento superficial del grado *Magnifin* H5KV es de tipo compacto, al haberse realizado la polimerización una vez recubiertas las partículas, mientras que el recubrimiento del grado *Magnifin* H5L se realiza con un polímero fundido, lo que resulta en un espesor mayor del tratamiento superficial. Al tratarse generalmente de un material de baja resistencia mecánica, el espesor de la capa de tratamiento superficial tiene un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas del compuesto a bajo nivel de deformación. En este sentido, varios autores han reportado una reducción del módulo de

Young con el espesor del tratamiento superficial de la carga mineral [Pukanszky, 1989; Demjen, 1997].

En la Figura 5.29, se pueden observar las probetas de la segunda serie después de ser ensayadas a tracción a 10mm/min. Se puede observar que las estrías blancas observadas en H40H5 únicamente aparecen en H40ON, el material cargado con partículas gruesas de hidróxido de aluminio.

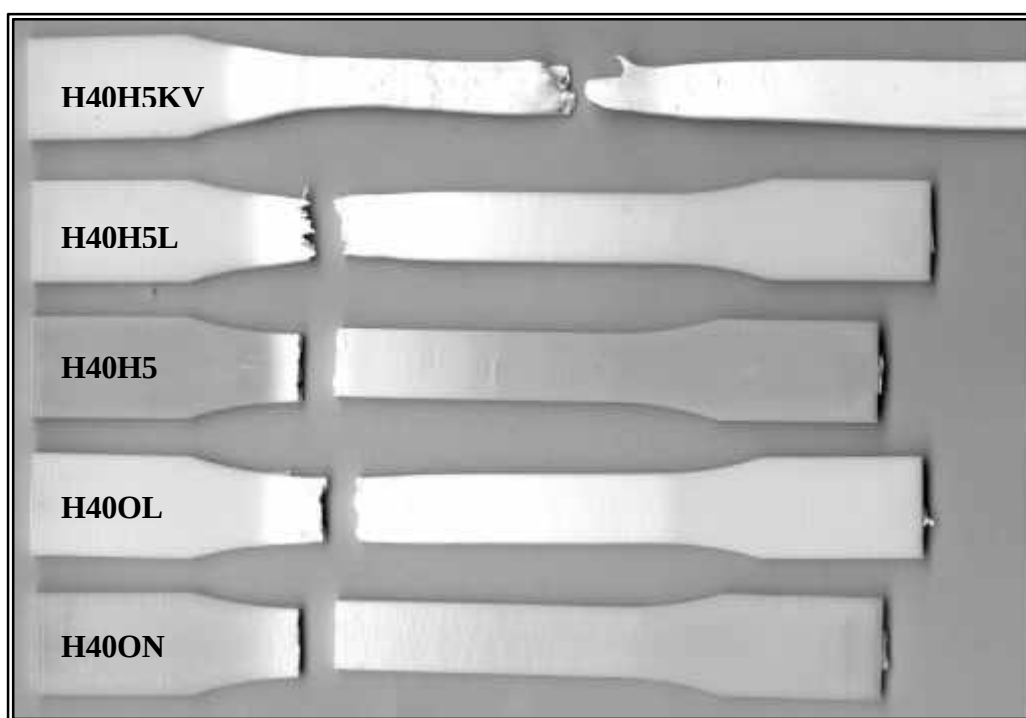


Figura 5.29. Probetas de los materiales cargados con 40% de diversos tipos de hidróxidos ensayadas a tracción a 10 mm/min.

La incorporación de grados no tratados de hidróxidos de magnesio y de aluminio resulta en valores muy similares de la resistencia a la tracción. Sin embargo, el uso del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ proporciona, de un modo general, una mayor rigidez al material, mientras que, el uso de $\text{Al}(\text{OH})_3$ resulta en un mayor alargamiento del material tanto en la cendencia como en la rotura. La explicación de la mayor rigidez de H40H5 se tiene que buscar en los valores mayores de área superficial y de relación de tamaños para las partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, lo que favorece la orientación de las partículas y el grado de interacción en la interfaz partícula-matriz, y de este modo la restricción de la deformación. Por su parte, las

partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ presentan una mayor actividad de nucleación, lo que genera una estructura cristalina más fina que la del H40H5.

Finalmente, un mayor tamaño de partículas resulta en una reducción de la rigidez y de la tensión de cedencia, debido, otra vez, a la menor área superficial específica de la carga mineral. El menor grado de interacciones entre partícula y matriz se refleja también en la mayor deformación en la cedencia. Por su parte, la rotura ocurre a niveles de deformación más bajos que para el H40OL. Esto se debe al mayor tamaño de la cavidad creada por el despegue de la interfaz partícula-matriz. Este defecto de mayor tamaño tiene un efecto negativo sobre las propiedades del material, lo que se traduce, entre otras cosas, por la reaparición de las estrías blancas.

5.3.1.3. Comparación con los modelos teóricos.

A continuación, se comparan los valores de los parámetros mecánicos obtenidos experimentalmente a tracción con los modelos clásicos teóricos y semi-empíricos presentados en el apartado 2.1.

Módulo de Young:

La evolución del valor del módulo elástico con el contenido de carga mineral viene representada en la Figura 5.30 para una velocidad de desplazamiento de las mordazas de 100 mm/min. Con esta velocidad alta, se pretende obtener una respuesta del material con una componente viscosa limitada. Las líneas corresponden al comportamiento previsto por los diferentes modelos considerados.

Al observarse un salto importante en el módulo de Young del material entre el PP sin cargar y el material cargado con un 2% en peso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, los modelos se han aplicado considerando el valor de E de H2H5 como valor de la rigidez de la matriz, E_m . En efecto, los modelos no tienen en cuenta las modificaciones que puede sufrir la microestructura de la matriz debido a la presencia de partículas. Sin embargo, en el caso de la ecuación de Tsai-Halpin, se ha considerado también el valor de la matriz polimérica virgen como referencia, al haber sido reportado que este modelo describe correctamente la evolución de la rigidez del PP con el contenido de hidróxido de magnesio [Jancar, 1989-a].

Para los diferentes modelos, se ha utilizado para la carga el valor de módulo de Young del hidróxido de magnesio. Considerando la importante diferencia entre los módulos de las cargas y el de la matriz, el error introducido es pequeño, por lo que los modelos representados se pueden utilizar para los materiales cargados con hidróxido de aluminio.

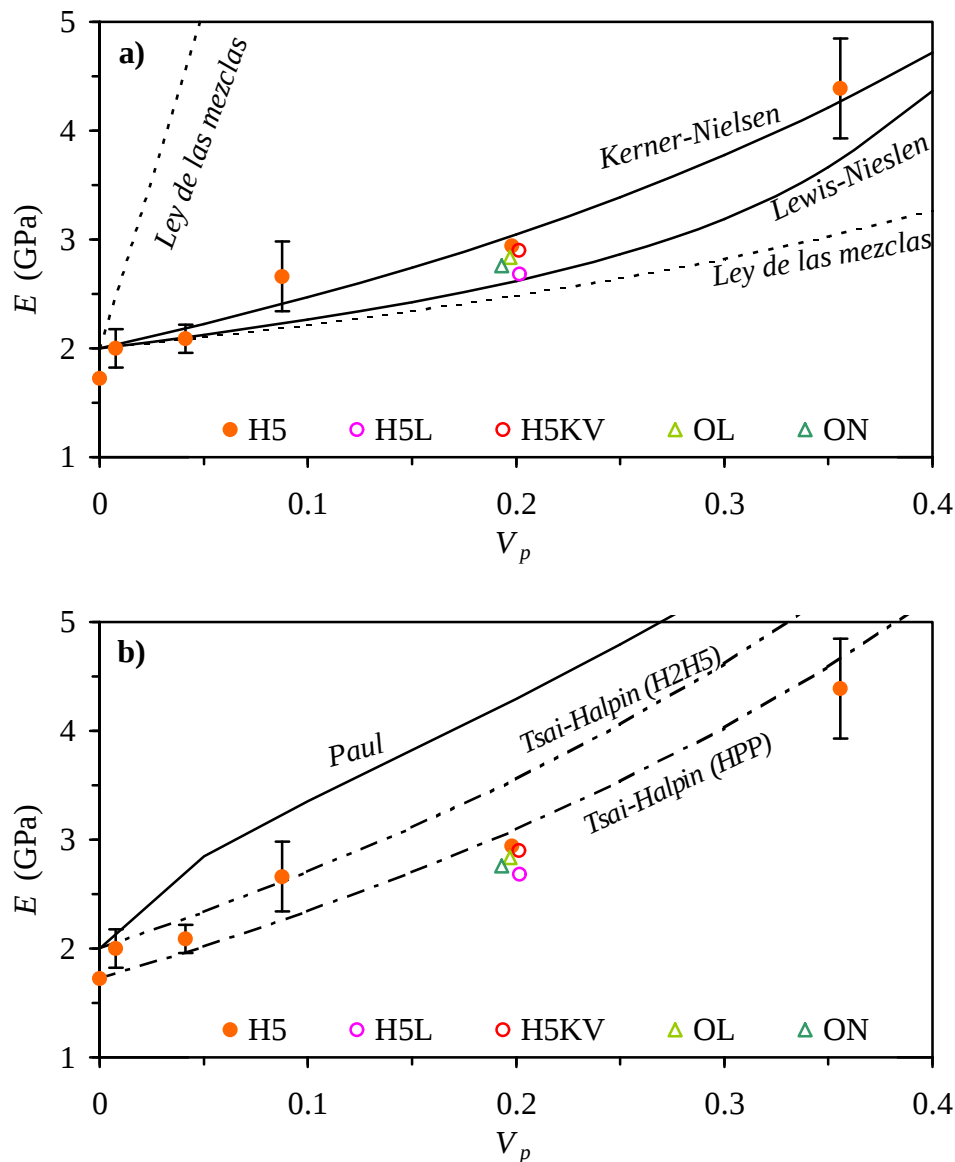


Figura 5.30. Comparación entre los valores experimentales del módulo de Young y los valores predichos por los diferentes modelos ($v=100$ mm/min). a) Modelos para partículas esféricas y b) Modelos para partículas anisótropas.
 $E_m=E_{\text{H2H5}}=2.0$ GPa; $E_p=E_{\text{MDH}}=64$ GPa; $D/e=5$; $V_p^{\text{max}}=0.5$.

Para todos los materiales, los valores experimentales se sitúan entre los dos comportamientos límites previstos por la ley de las mezclas, siendo, como cabía esperar, el límite superior (caso de isodeformación) muy alejado de los valores reales.

La evolución del valor del módulo con la concentración de Magnifin H5 puede ser satisfactoriamente predicha a partir del valor de rigidez de la matriz virgen y utilizando la ecuación de Tsai-Halpin, como ha reportado por Jancar [1989-a]: Sin embargo, el aumento de rigidez debido a pequeñas cantidades de carga mineral (< 20%), el cual no ha sido considerado por Jancar, es subestimado por este modelo. Por el contrario, si se considera el valor de E de H2H5 como valor de referencia, la ecuación de Tsai-Halpin describe correctamente la evolución de la rigidez hasta un 20% en peso de carga. A partir de este valor, el valor predicho de rigidez es sobrestimado. Esta transición en la modelización del valor de E se tiene que comparar con la transición observada en la orientación cristalina de la matriz y de las partículas (Apartado 5.2.2.1.).

El modelo de Paul, previsto para partículas anisótropicas, también predice un aumento excesivo de la rigidez con la concentración de carga. La inadecuación de los modelos desarrollados para carga mineral anisótropicas se debe principalmente a la baja relación de tamaños de las partículas utilizadas en esta tesis. En efecto, la relación diámetro/espesor de las partículas laminares utilizadas es de aproximadamente 5, lo que es muy pequeño delante del valor encontrado para el talco (~30 [Velasco, 1996]) o para la mica (~59 [Vu-Khanh, 1985]).

En este sentido, el mejor ajuste para el compuesto cargado con Magnifin H5 se obtiene con la ecuación de Kerner-Nielsen y usando $E_m = E_{H2H5}$. Aunque este modelo ha sido desarrollado para inclusiones esféricas, parece describir correctamente la evolución de la rigidez con el contenido de partículas anisótropicas de baja relación de tamaños. Sin embargo, este modelo requiere el uso del valor de E del material cargado con 2% de partículas, de manera a tener en cuenta el efecto de la actividad de nucleación.

La resistencia a la cedencia:

La evolución de la resistencia a la tracción de los diferentes materiales preparados con el contenido de carga mineral se presenta en la Figura 5.31. De la misma manera que para la modelización del módulo de Young, se ha utilizado el valor de σ_y obtenido para el H2H5

como valor de referencia, de manera a tener en cuenta la modificación de la estructura cristalina de la matriz asociada con la actividad de nucleación de la carga.

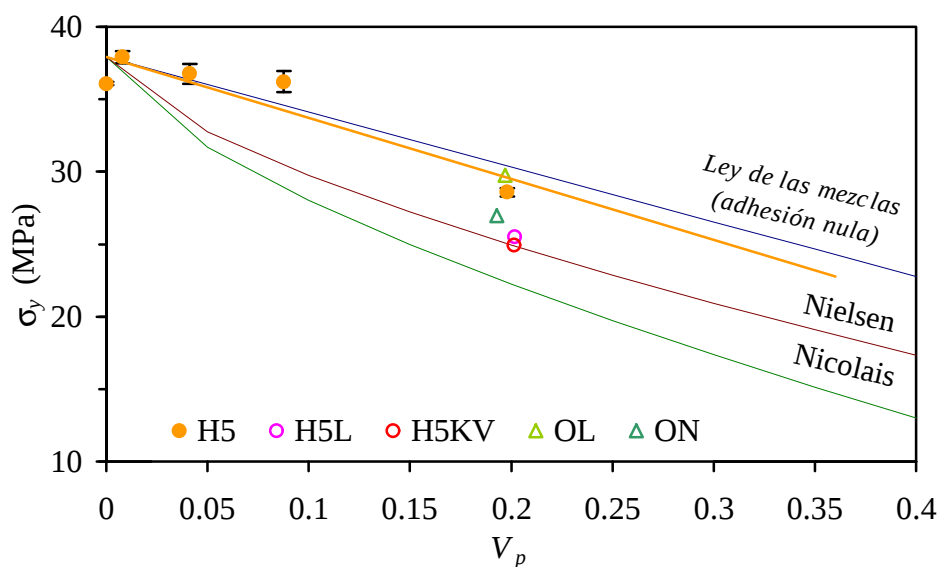


Figura 5.31. Evolución de la resistencia a la tracción con el contenido de carga mineral y comparación con los modelos clásicos ($\sigma_{ym} = \sigma_{yH2H5}$).

En el caso de los materiales cargados con *Magnifin* H5, la reducción del valor de σ_y debido a la incorporación de partículas rígidas concuerda con la tendencia prevista por la ley de las mezclas considerando una adhesión nula. Esta observación está en acuerdo con los resultados reportados para sistemas PP-talco [Velasco, 1996-b]. Sin embargo, y como se ha comentado anteriormente, existe un cierto nivel de interacción entre las partículas de *Magnifin* H5 y la matriz de polipropileno, la cual se pone de manifiesto al observarse que el valor de la resistencia a la tracción es menor cuando se limitan las interacciones partícula-matriz mediante un recubrimiento superficial o un mayor tamaño de partículas. A medida que se reduce el nivel de interacciones, el valor de la resistencia a la tracción se aproxima al valor predicho por el modelo de Nielsen. En este sentido, Mitsuishi *et al.* [1985] reportan que los valores de resistencia a la tracción de compuestos PP- CaCO_3 sin tratar se sitúan por encima de los predichos por el modelo de Nielsen y que el uso de un tratamiento superficial o de un mayor tamaño de partículas resulta en una mayor coincidencia entre valores experimentales y modelo.

Por su parte, el modelo propuesto por Nicolais y Narkis resulta también en una subestimación del valor de la resistencia a la tracción, tal y como ha sido reportado por Stricker *et al.* [1997] para compuestos de polipropileno isotáctico y sindiotáctico cargado con microesferas de vidrio.

5.3.2. Comportamiento a rebote

La respuesta mecánica de los materiales preparados a una sollicitación de alta velocidad se ha estudiado mediante ensayos de caída de dardo instrumentados en dos configuraciones geométricas diferentes: la indentación y la flexión.

5.3.2.1. Indentación

Los registros fuerza-tiempo obtenidos en la configuración de indentación se presentan en la Figura 5.32 para el H20H5, a modo de ejemplo. Para todos los materiales, se ha observado una corta región inicial de pendiente menor correspondiente a la flexión de la probeta asociada al rechupe del material. Este fenómeno ha sido más pronunciado para el material sin cargar.

Los registros fuerza-tiempo obtenidos se caracterizan por una primer etapa de baja rigidez, la cual se asocia a la flexión de la probeta debida al rechupe existente en su centro, y una etapa de alta rigidez, que corresponde a la indentación del impactor dentro de la probeta, una vez la deformación por flexión haya compensado el rechupe de la probeta. Se puede observar que a medida que aumenta la energía inicial del impactor (mayor altura de caída), la etapa de flexión se hace más corta en el tiempo, lo que se debe a la mayor velocidad del impactor en el momento del contacto. Para tener en cuenta este fenómeno, se ha determinado el tiempo de contacto a través de la extrapolación de las regiones iniciales y finales de alta rigidez, considerando un comportamiento lineal del material en estas regiones.

A medida que se incrementa la altura inicial de caída del impactor, la fuerza máxima aumenta, tanto para el primer contacto como para el segundo, y el tiempo sin contacto se hace mayor. En efecto, la velocidad del impactor después del primer contacto es función

de la energía potencial inicial del dardo y del coeficiente de restitución del material. Por su parte, el tiempo de contacto se hace más corto a medida que aumenta la velocidad del dardo. A partir de cada registro, se han determinado los valores de la fuerza máxima, P_{max} , del tiempo de contacto, t_c , y del tiempo sin contacto, t_{sc} . El valor del coeficiente de restitución del material se determina a partir del tiempo entre los dos contactos probeta/impactor.

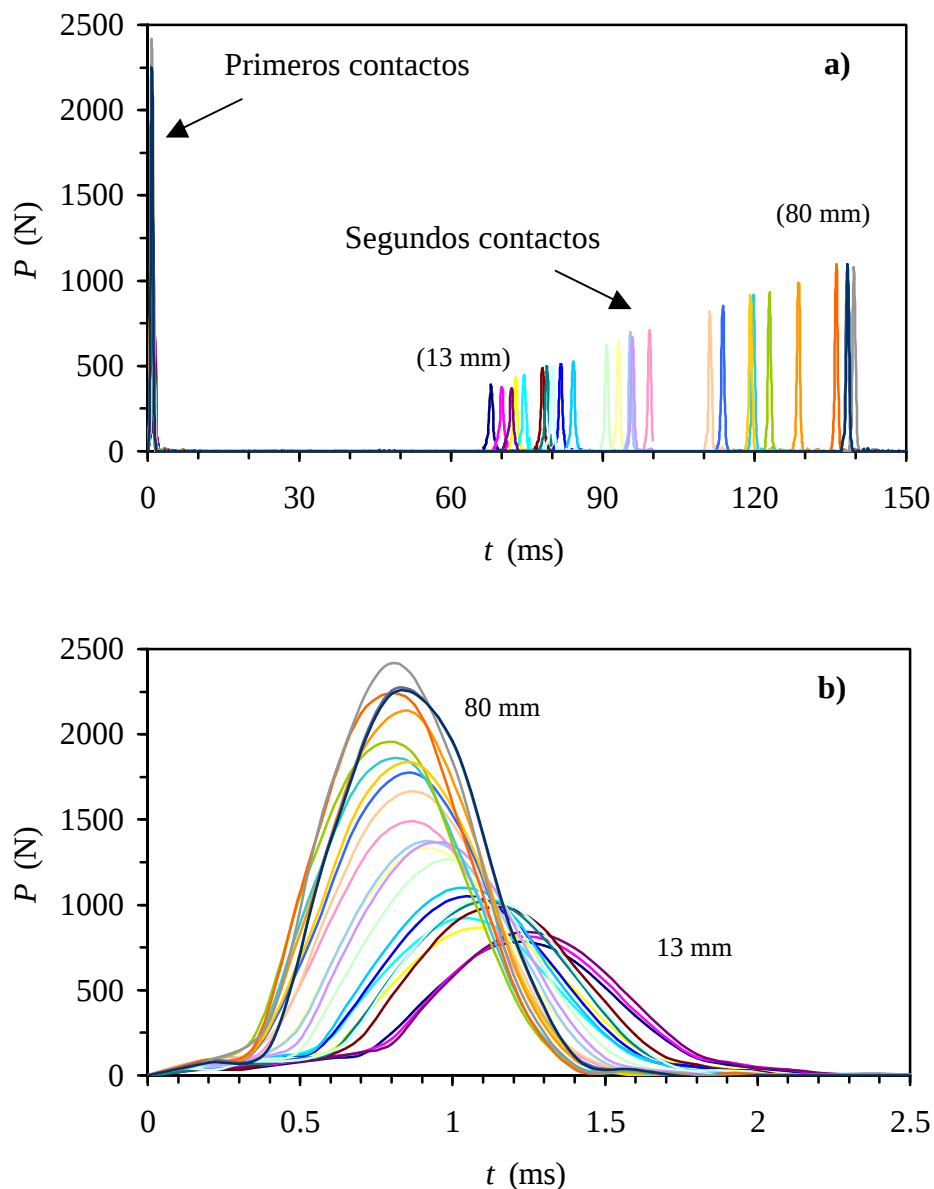


Figura 5.32. Registros de indentación (a) obtenidos para el H20H5 y para alturas iniciales de caída de entre 13 y 80 mm. (b) Detalle del primer rebote.

El valor de n_H , el cual relaciona la fuerza aplicada y la profundidad de indentación (ecuación (4.20)), se obtiene a partir de la linearización de los valores de la fuerza máxima frente a la velocidad del dardo en el momento del contacto, como se representa en las Figuras 5.33 y 5.34 para los materiales de la primera y de la segunda serie, respectivamente. A partir del valor de n_H , se puede determinar el valor de la rigidez del material, mediante la expresión (4.21). Se ha considerado un valor de rigidez del impactor de 210 GPa. Los valores de E obtenidos vienen compilados en la Tabla 5.26. El valor del coeficiente de correlación del ajuste lineal, el cual es indicativo de la fiabilidad de los resultados reportados, también viene indicado.

Tabla 5.26. Resultados de los ensayos de indentación a alta velocidad.

Material	E (GPa)	R^2
HPP	2.18	0.972
H2H5	2.72	0.996
H10H5	2.70	0.997
H20H5	2.87	0.994
H40H5	3.51	0.986
H60H5	4.00	0.996
H40H5L	3.22	0.998
H40H5KV	3.48	0.998
H40OL	3.68	0.999
H40ON	3.30	0.997

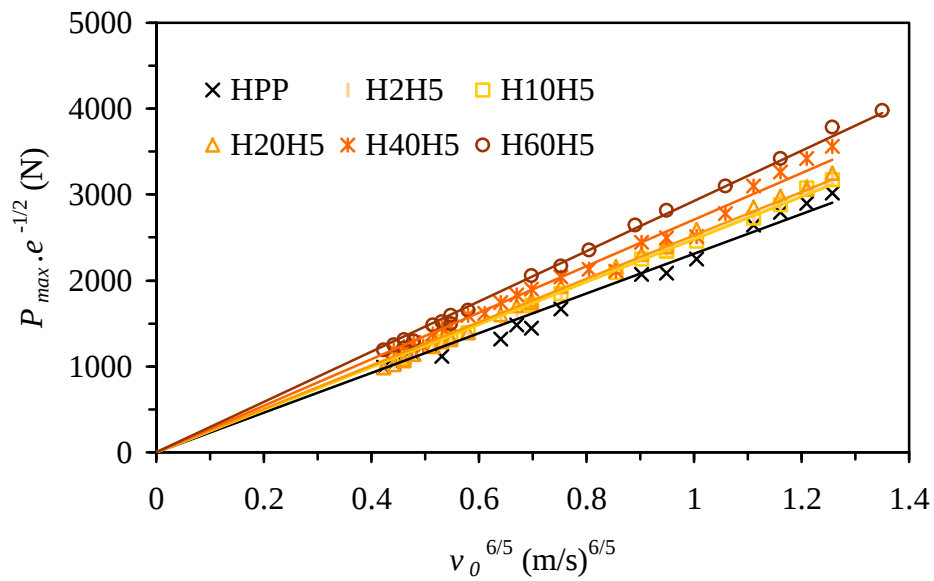


Figura 5.33. Determinación gráfica del valor de n_H para los materiales basados en HPP y cargados con Magnifin H5.

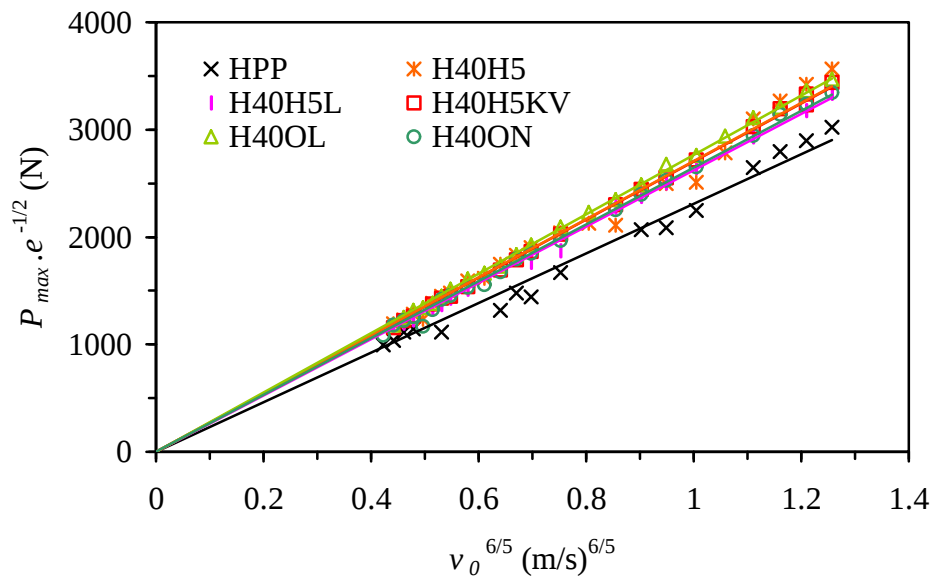


Figura 5.34. Determinación gráfica del valor de n_H para los materiales basados en HPP y cargados con 40% de diferentes tipos de carga mineral.

Los valores de E obtenidos mediante indentación a alta velocidad son mayores a los obtenidos durante los ensayos de tracción. Esto se debe a la diferencia de geometría de sollicitación y también a la mayor velocidad de los ensayos. Además, en la configuración de indentación, la piel de la probeta inyectada representa una fracción importante de la zona del ensayo.

Sin embargo, la evolución de la rigidez en función del contenido de carga mineral (Figura 5.35) es similar a la observada para los ensayos de tracción. En efecto, el valor de E aumenta notablemente al incorporarse un 2% en peso de *Magnifin* H5, debido a la acción nucleante de la carga. Por encima de esta concentración, el valor se mantiene constante hasta un 20%, para luego aumentar con el contenido de carga mineral. Esta tendencia es similar a la observable en la Figura 5.30, para los valores del módulo obtenidos a tracción.

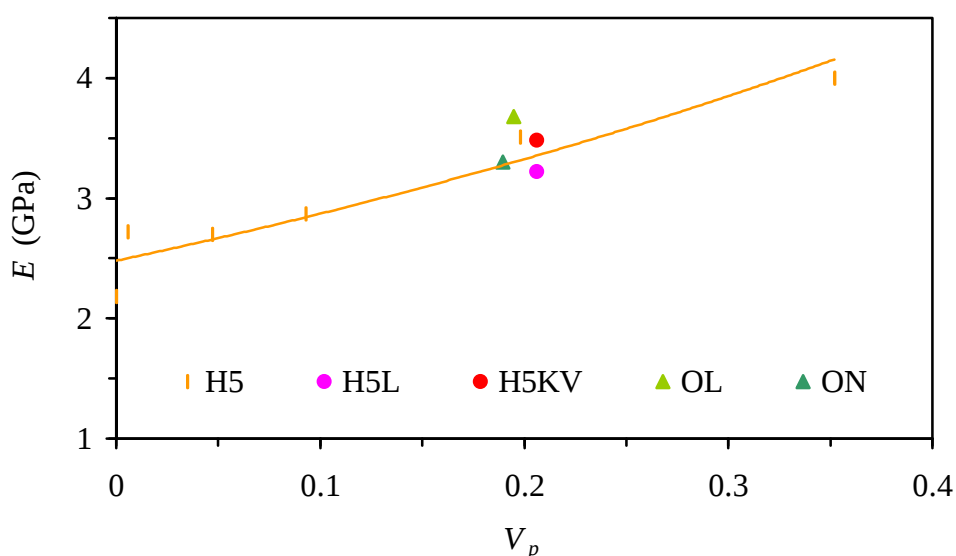


Figura 5.35. Evolución del módulo elástico de indentación, E_{ind} , con el contenido de carga mineral.

Por otra parte, la influencia de las características de las partículas sobre el módulo elástico a alta velocidad es también similar a la observada para los ensayos de tracción, a saber, un valor de E ligeramente mayor para el compuesto cargado con hidróxido de aluminio fino, respecto al equivalente en base a *Magnifin* H5. Por otra parte, la reducción de las

interacciones en la interfaz partícula/matriz mediante el uso de un grado con tratamiento superficial o de partículas más gruesas resulta en una reducción de la rigidez del material, como puede verse para el H40H5L y el H40ON. Sin embargo, el tratamiento superficial de las partículas de *Magnifin* H5KV proporcionan un valor de E similar al valor obtenido para el compuesto cargado con partículas no tratadas. Como se ha adelantado para los resultados a tracción, el hecho de que se trata de un recubrimiento superficial de tipo compacto implica una menor pérdida de rigidez comparado con otros tipos de recubrimiento, como por ejemplo el del H5L. El mayor nivel de orientación de las partículas con tratamiento superficial también puede contribuir a limitar la reducción del valor de E asociada a la menor interacción en la interfaz.

5.3.2.2. Flexión

La respuesta elástica de los materiales a una sollicitación multiaxial de alta velocidad se ha estudiado también mediante la configuración de flexión. Como viene explicado en el apartado 4.3.2, los discos inyectados fueron ensayados sujetos a lo largo de su borde, de manera a limitar la influencia de los efectos dinámicos sobre los registros fuerza-tiempo. En las Figuras 5.36 y 5.37, se muestran los registros obtenidos para los materiales de las primeras y segundas series, y para una altura inicial de 17 mm, lo que corresponde a una velocidad de impacto de 0.52 m/s.

Es importante tener en cuenta que, a pesar de haber deliberadamente limitado los ensayos a bajos niveles de energía, la respuesta de los materiales no ha sido totalmente elástica.

A partir de los registros fuerza-tiempo obtenidos se han determinado los valores de la fuerza máxima y del tiempo de contacto. La linearización de estos datos se muestra en las Figuras 5.38 y 5.39 para los materiales de la primera y segunda serie, respectivamente. Tal y como lo sugieren Sullcahuamán *et al.* [1999], el valor máximo de la carga ha sido normalizado por el espesor de la probeta, para reducir la influencia de los diferentes niveles de contracción de los materiales. Además, se ha tenido en cuenta la necesidad de que el ajuste lineal de los datos experimentales pase por el origen del gráfico.

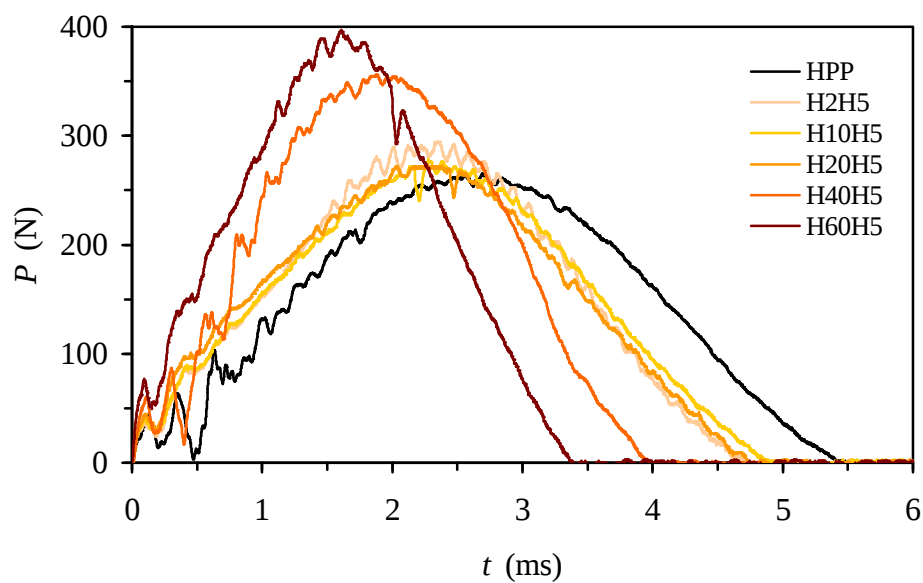


Figura 5.36. Registros fuerza-tiempo de los ensayos de flexión a alta velocidad para los materiales de la primera serie.

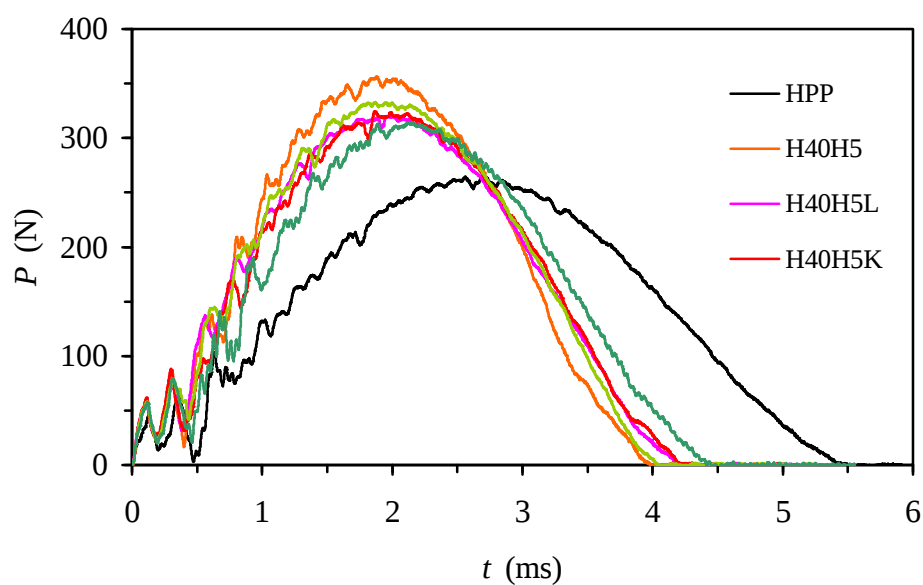


Figura 5.37. Registros fuerza-tiempo de los ensayos de flexión a alta velocidad para los materiales de la segunda serie.

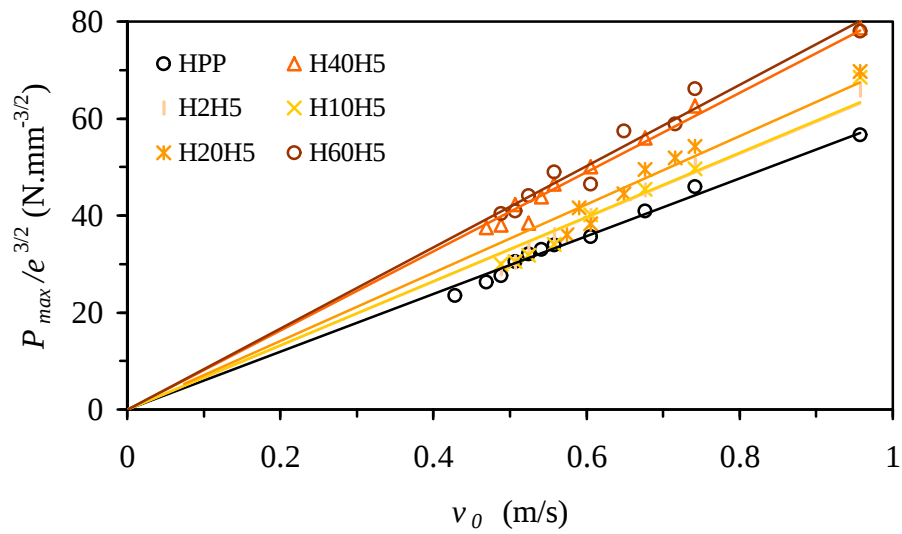


Figura 5.38. Linearización de los datos obtenidos por flexión a alta velocidad para los materiales de la primera serie.

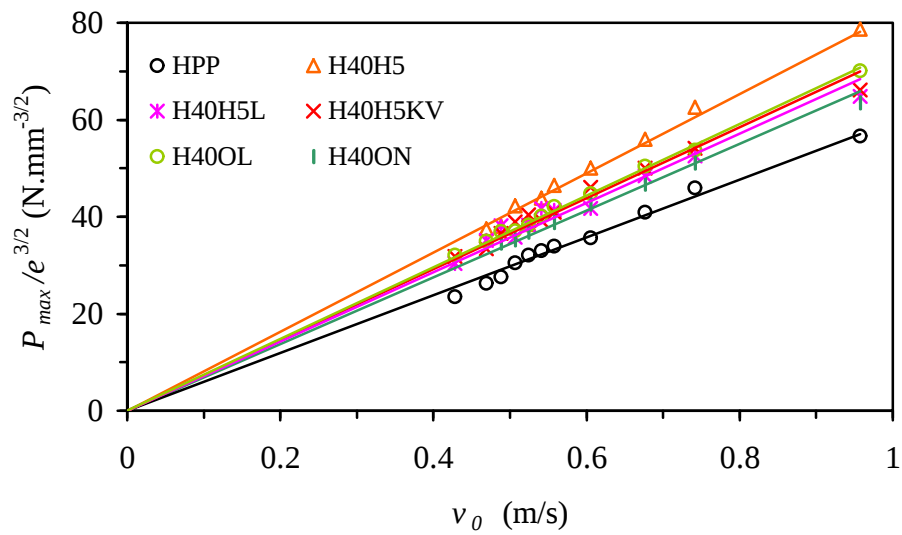


Figura 5.39. Linearización de los datos obtenidos por flexión a alta velocidad para los materiales de la segunda serie.

Se puede observar que, a medida que aumenta el contenido de carga mineral, el tiempo de contacto entre impactor y muestra se hace menor, debido al aumento de rigidez del material.

Los valores de la pendiente de la línea recta de ajuste vienen presentados en la Tabla 5.27, acompañado del valor del módulo elástico a flexión, el cual se determina mediante la expresión (4.31).

Tabla 5.27. Resultados de los ensayos de flexión a alta velocidad.

Material	pendiente ($10^6 \text{ N.s.m}^{-5/2}$)	R^2	k (kN/m)	v	E_{reb} (GPa)
HPP	1.885	0.984	306.1	0.420	0.84
H2H5	2.086	0.970	374.8	0.419	1.04
H10H5	2.094	0.952	377.7	0.411	1.06
H20H5	2.228	0.933	427.6	0.401	1.20
H40H5	2.583	0.981	574.7	0.380	1.65
H60H5	2.634	0.963	597.6	0.350	1.76
H40H5L	2.262	0.955	440.7	0.380	1.27
H40H5KV	2.313	0.973	460.8	0.380	1.32
H40OL	2.336	0.997	470.0	0.381	1.35
H40ON	2.175	0.988	407.5	0.382	1.17

Los valores obtenidos para el módulo elástico de rebote son extrañamente bajos, considerando los valores de E obtenidos durante el Análisis Dinámico Mecánico en la dirección de ensayo S. En efecto, debido a la mayor velocidad de sollicitación mecánica del ensayo de rebote, los valores de la rigidez obtenidos deberían ser mayores. En este sentido, Jones *et al.* [1986] proponen una ecuación distinta para el cálculo del valor de E_{reb} . El uso de dicha ecuación resulta en unos valores del módulo proporcionales a los obtenidos por la expresión (4.31). En realidad, los valores así calculados son 2.5 veces mayores a los reportados aquí. Estas observaciones ponen en duda la validez de los valores encontrados pero no las tendencias observadas entre los diferentes materiales.

Se puede observar que el aumento de la rigidez del material debido a la presencia de carga mineral es menos pronunciado en la geometría de flexión que en la geometría de indentación. Esto se debe principalmente a que, en la geometría de flexión, la piel de la probeta representa una fracción muy pequeña del material deformado y no, como es el caso para la indentación, una parte importante.

En la Figura 5.40, se representa la evolución del valor de E_{reb} con el contenido de carga mineral. Los valores de la rigidez obtenidos mediante Análisis Dinámico Mecánico también vienen reportados. Se recuerda que la probeta prismática utilizada para el DMA ha sido mecanizada en la parte central de un disco inyectado.

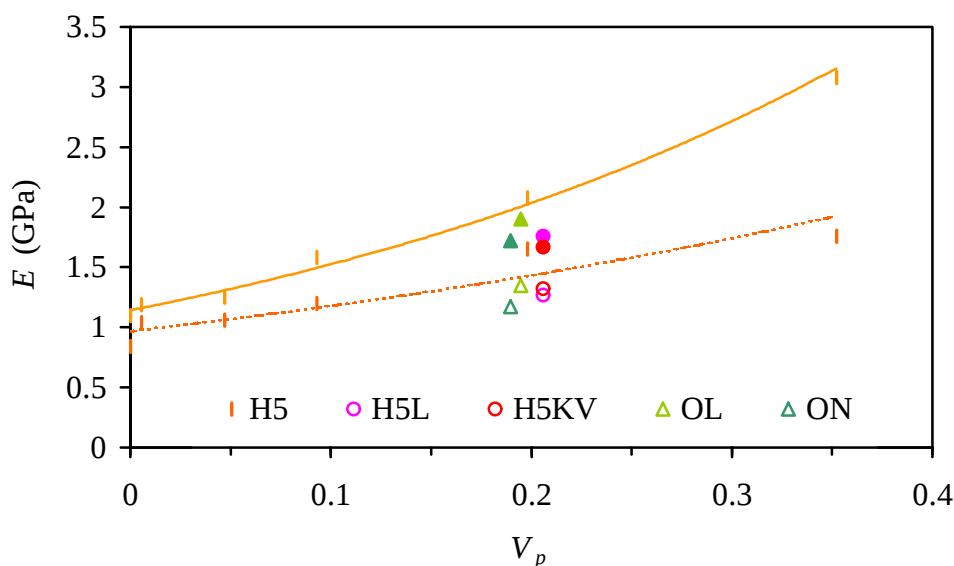


Figura 5.40. Evolución del valor de la rigidez en flexión con el contenido de carga mineral. Símbolos vacíos: Flexión a alta velocidad; Símbolos llenos: Flexión a baja velocidad (DMA).

A pesar de ser muy similar la influencia de las diferentes características de la carga mineral, el aumento de la rigidez con el contenido de hidróxido es más importante cuando se consideran los valores obtenidos mediante Análisis Dinámico Mecánico. Esto se debe principalmente a la existencia de una cierta deformación plástica en los ensayos de flexión a alta velocidad. Por su parte, los ensayos dinámicos han sido realizados a bajos niveles de deformación, por lo que se ha asegurado una respuesta totalmente elástica.

5.4. COMPORTAMIENTO A LA FRACTURA

En este capítulo, se presentan los resultados de la caracterización de la resistencia a la fractura, la cual se lleva a cabo mediante la aplicación de la Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (LEFM) para los ensayos a altas velocidades de deformación (impacto) y mediante La Mecánica de la Fractura Elastoplástica (EPFM) para ensayos a baja velocidad de deformación. El estudio del comportamiento a la fractura finaliza por la identificación de los mecanismos de fractura y de las contribuciones de refuerzo de las diferentes cargas minerales, mediante la observación de las superficies de fractura.

5.4.1. Fractura a alta velocidad de deformación

Los registros fuerza-tiempo obtenidos por impacto Charpy se caracterizan mediante la aplicación de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM), al considerar que la velocidad de deformación en este caso resulta en una deformación plástica muy limitada y localizada en la punta de la grieta [Velasco, 1998-b y 1998-d]. Como se ha explicado con más detalles en el apartado 4.4.1, los ensayos se han realizado a temperatura ambiente y con una velocidad del martillo de aproximadamente 1 m/s en el momento del contacto. De acuerdo con el protocolo de la ESIS [1995], esta magnitud de velocidad permite obtener una respuesta del material donde la influencia de la deformación plástica es despreciable pero también limitar los efectos dinámicos, de manera a poder interpretar los registros fuerza-tiempo obtenidos.

En el presente estudio, se utiliza el método de múltiple probeta para determinar los valores de los parámetros de fractura, K_{IC} y G_{IC} . Para ello, se ha ensayado, para cada material, una serie de trece probetas con diferentes profundidades iniciales de grieta, a_0 (de 0.75 a 7 mm). Se pretende, con este método, obtener unos valores de parámetros de fractura independientes de la geometría utilizada.

La Figura 5.41 presenta unos de los registros de la fuerza frente al tiempo obtenidos por uno de los tres sensores de fuerza (en el martillo y en los puntos de apoyo) del equipo de impacto utilizado. Se puede observar que en el caso de la matriz polimérica sin cargar y de los materiales cargados con un 40% en peso de carga sin tratamiento superficial, los registros muestran una linealidad suficiente para justificar el uso de la Mecánica de la

Fractura Elástica Lineal [Casiraghi, 1988]. En efecto, en ningún caso la desviación de la linealidad supera el 10%.

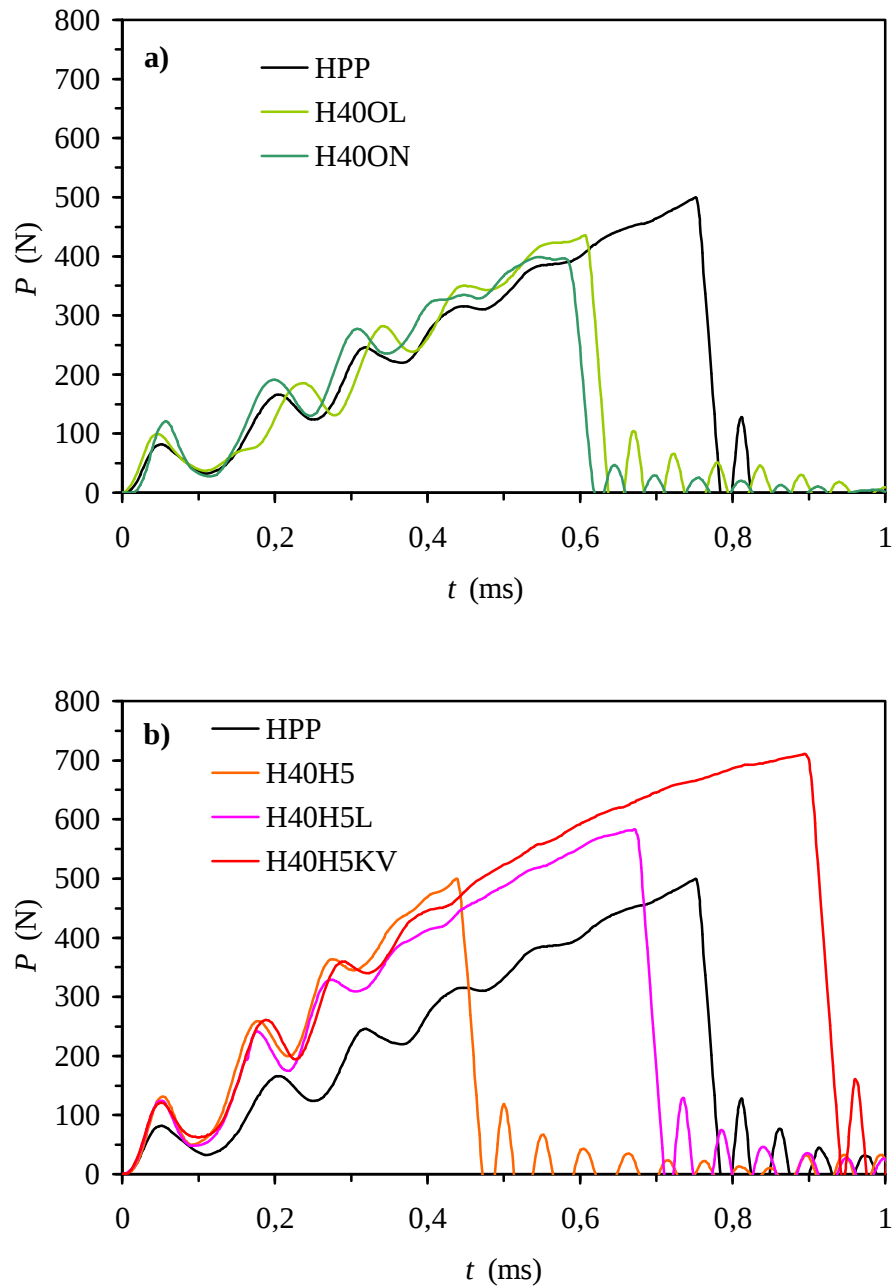


Figura 5.41. Registros fuerza-tiempo obtenidos por un apoyo ($a_0=1.5 \text{ mm}$). a) Materiales cargados con $\text{Al}(\text{OH})_3$ y b) materiales cargados con $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Por el contrario, los registros obtenidos con los materiales cargados con hidróxido de magnesio con tratamiento superficial presentan una desviación notable respecto a la linealidad, por lo que parece que la Mecánica de la Fractura no es aplicable para dichos materiales. Esta desviación indica una mayor contribución de la deformación plástica para estos materiales.

En estos registros, se puede apreciar un ligero aumento de la rigidez del material debido a la incorporación de las partículas rígidas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ [Velasco, 1998-b y 1998-c]. El aumento de rigidez se hace mayor cuando se utiliza partículas de hidróxido de magnesio, de modo independiente de la naturaleza de la superficie de las partículas.

Para cada registro de impacto, se determinan los valores de la fuerza máxima, $P_{\max}$, y de la energía máxima, $U_{\max}$, correspondientes al inicio de la fractura. Los valores de K_{IC} y de G_{IC} se calculan a partir de la pendiente de las representaciones de $P_{\max}S/BW^{3/2}$ en función de $1/f$ y de $U_{\max}$ en función de $BW\phi$, respectivamente (Figura 5.42 y 5.43).

Los valores de los parámetros de fractura se recogen en la Tabla 5.28 para los diferentes materiales ensayados.

Tabla 5.28. Valores de los parámetros de fractura a alta velocidad de deformación.

	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	G_{IC} (kJ/m ²)
HPP	2.36 ± 0.10	2.40 ± 0.21
H40H5	2.48 ± 0.22	1.50 ± 0.29
H40OL	2.43 ± 0.08	2.07 ± 0.10
H40ON	2.22 ± 0.10	1.82 ± 0.08
H40H5L	2.95 ± 0.18	2.65 ± 0.22
H40H5KV	3.53 ± 0.18	5.12 ± 0.15

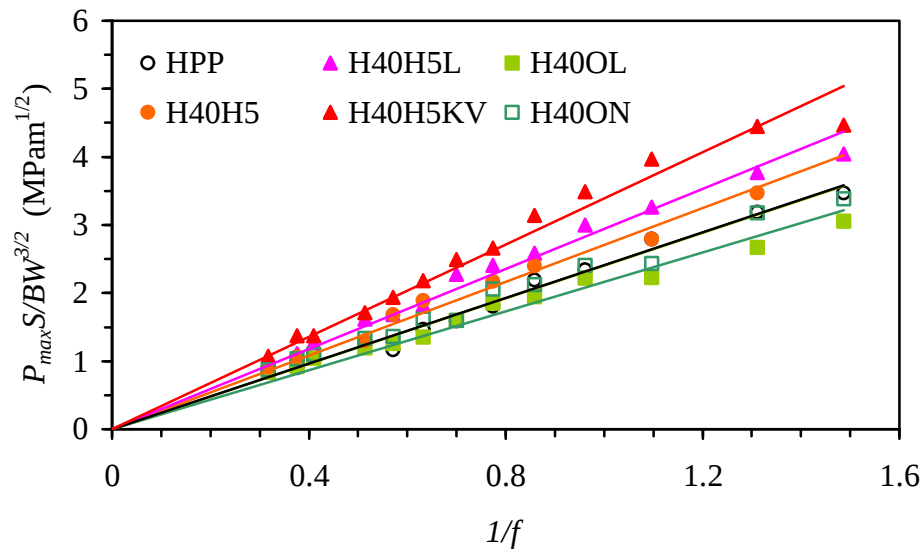


Figura 5.42. Determinación del valor de la tenacidad a la fractura mediante la linearización de los datos obtenidos para el impactor.

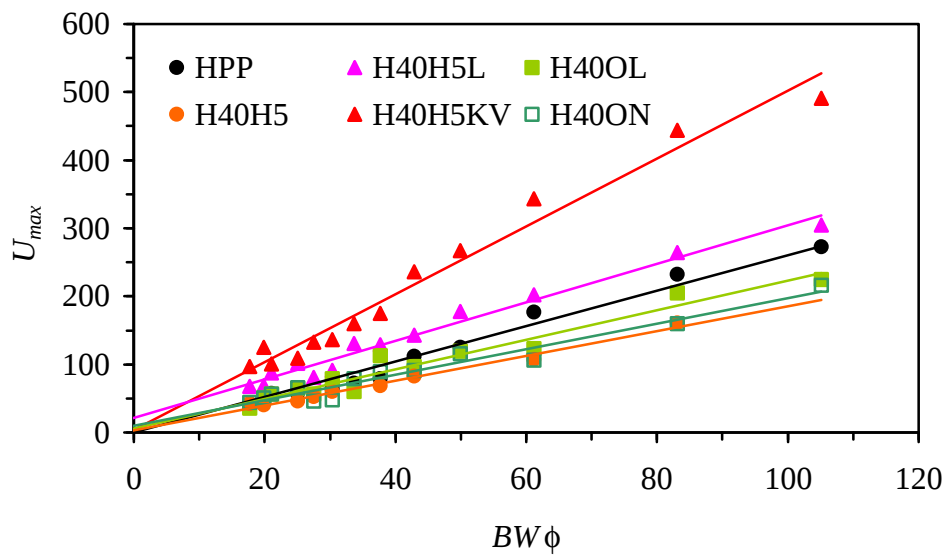


Figura 5.43. Determinación del valor de la energía de fractura mediante la linearización de los datos obtenidos para el impactor.

Los valores obtenidos para el polipropileno sin cargar son coherentes con los valores reportados en la literatura. Asimismo, se han reportado unos valores de $K_{IC}=1.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y $G_{IC}=2.7 \text{ kJ/m}^2$ [Casiraghi, 1988], de $K_{IC}=1.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y $G_{IC}=1.0 \text{ kJ/m}^2$ [Jancar, 1993] (para una velocidad de impacto de 2.6 m/s), de $K_{IC}=1.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y $G_{IC}=2.10 \text{ kJ/m}^2$ [Velasco, 1996-b], y de $K_{IC}=2.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y $G_{IC}=2.9 \text{ kJ/m}^2$ [Gordillo, 2000].

El valor de la tenacidad a la fractura se ve poco afectado por la presencia de partículas sin tratamiento superficial, aunque, en el caso del hidróxido de aluminio, un mayor tamaño de partícula resulta en un valor menor de K_{IC} . En este sentido, Nielsen [1974] reporta que un mayor tamaño de partícula implica una mayor concentración de tensiones, al ser implicado un mayor volumen. Por otra parte, el valor de la tenacidad obtenido para H40H5 es ligeramente mayor que el obtenido para el grado fino de hidróxido de aluminio. Esto se puede explicar considerando la mayor orientación de las partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. En este sentido, Velasco *et al.* [1997-a] reportan que un mayor grado de orientación de las partículas de talco incrementa la tenacidad a la fractura del PP.

El valor de G_{IC} muestra una mayor dependencia del contenido de carga mineral. Asimismo, se observa que un 40% de carga mineral resulta en una menor resistencia a la fractura que el material sin cargar, debido a la mayor rigidez del material. Esto se observa sobretodo para el material cargado con $\text{Mg}(\text{OH})_2$, el cual tiene un valor de rigidez mayor que el material cargado con $\text{Al}(\text{OH})_3$. El mayor tamaño de partícula de H40ON resulta a su vez en un valor menor de G_{IC} . La reducción del área superficial limita la contribución del fenómeno de despegue de la matriz a la resistencia a la propagación de grieta.

Por otra parte, el recubrimiento superficial de las partículas de hidróxido de magnesio conlleva un aumento significativo de la resistencia al impacto, tanto del punto de vista tensional como energético. Esto se debe, en parte, a la menor inmovilización de la matriz polimérica en la interfaz. Además, la existencia de fase β del PP, la cual se ha observado para los compuestos H40H5L y H40H5KV mediante análisis de difracción de los rayos X, puede también contribuir al incremento de la energía de fractura. En efecto, la presencia de la fase β del PP suele ser asociada a una mayor resistencia al impacto. Asimismo, Karger-Kocsis *et al.* [1997] reportan unos valores de K_{IC} ligeramente mayores para el polipropileno de fase β y unos valores de G_{IC} del doble de los obtenidos para el PP de fase α . Los autores asocian este incremento de la resistencia al impacto a un efecto combinado de la morfología, de la estructura del cristal, del amortiguamiento mecánico

(*damping*) y de la transformación de fase β - α inducida por deformación. Los resultados reportados por McGenity *et al.* [1992], para compuestos de PP cargados con CaCO_3 con tratamiento superficial de tipo estearato, también destacan la coincidencia entre la aparición de fase β y el incremento de la tenacidad.

Se han reportado diferentes comportamientos de los parámetros de fractura al añadir carga mineral a la matriz polimérica. Así, Levita *et al.* [1989] reportan, para sistemas PP- CaCO_3 , un aumento inicial del valor de K_{IC} con el contenido de carga hasta un 10% en volumen. A partir de esta concentración límite, el valor de la tenacidad cae por debajo del valor de la tenacidad de la matriz sin cargar. Velasco [1996-b] observa que el valor de K_{IC} del PP aumenta considerablemente con el contenido de talco hasta un 5% en volumen para, posteriormente, estabilizarse.

La reducción del valor de la energía de fractura se debe principalmente al aumento de rigidez que acompaña la incorporación de partículas rígidas. Esta reducción ha sido también reportada en varios trabajos, para el nivel de concentración estudiado. Así, Levita *et al.* [1989] reportan que el valor de G_{IC} del PP cae a partir de una concentración límite de 5% en volumen de CaCO_3 . Por su parte, Jancar *et al.* [1993] reportan que la adición de partículas de carbonato cálcico conlleva un aumento de la energía de fractura. Por encima de una cierta concentración en volumen (10% en este caso) el valor de G_{IC} empieza a disminuir con el contenido de carga, en el caso de ausencia de adhesión a la interfaz partícula/matriz. Se asocia esta reducción al paso a condiciones de tensión plana. Asimismo, Velasco [1996-b] y Gordillo [2000] observan un aumento de la energía de fractura con concentraciones bajas de talco y microesferas de vidrio, respectivamente. A partir de una concentración límite (8 y 5% en volumen), el valor de G_{IC} empieza a disminuir. El análisis de los mecanismos de refuerzo de la tenacidad se realiza en el apartado 5.4.1.2.

Los valores del módulo de Young, E^{teo} , obtenidos a partir de K_{IC} y G_{IC} mediante la expresión de la LEFM (ec.2.42) se presentan en la Tabla 5.29. Cabe destacar que los valores del módulo de Young obtenidos para los dos materiales cargados con partículas pequeñas y no tratadas de hidróxido de magnesio y de aluminio presentan unas diferencias que no se habían podido observar durante la caracterización a tracción o a alta velocidad de caída de dardo.

Tabla 5.29. Valores del módulo elástico a alta velocidad y criterios para condiciones de deformación plana.

	ν	E^{reb} (GPa)	E^{teo} (GPa)	$2.5(K_{IC}/\sigma_y)^2$ (mm) [*]	$2/\pi(K_{IC}/\sigma_y)^2$ (mm) [*]
HPP	0.42	2.09	1.92	6.73	1.71
H40H5	0.38	3.51	3.51	11.47	2.92
H40OL	0.38	2.51	2.44	10.82	2.76
H40ON	0.38	2.33	2.31	10.75	2.74
H40H5L	0.38	3.06	2.82	20.81	5.30
H40H5KV	0.38	3.27	2.08	30.16	7.68

* Los valores de σ_y a 1m/s se han obtenido extrapolando los resultados obtenidos en tracción [ESIS, 1995].

El valor de E^{teo} puede compararse al valor experimental, E^{reb} , obtenido mediante ensayos de rebote en las mismas condiciones que los ensayos de impacto. Para el material no cargado y los materiales cargados con partículas no tratadas, ambos valores son muy similares, lo que parece confirmar la validez de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal para estos materiales. Por otro lado, los valores de E^{teo} y E^{reb} obtenidos para los materiales cargados con partículas tratadas presentan una menor coincidencia. Parece ser que, para estos materiales, la LEFM no es aplicable, como ya se había avanzado al observar la falta de linealidad de los registros $P-t$

Sin embargo, el criterio de condiciones de deformación plana, esto es:

$$B, (W - a), a \geq 2.5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (5.1)$$

no se cumple para ninguno de los materiales estudiados. El valor constante empírico de 2.5 ha sido obtenido mediante experimentos sobre metales. Para materiales plásticos, se ha demostrado experimentalmente [Mai, 1977] que la ecuación 5.1 sobrestima el requerimiento de tamaño y que la expresión propuesta por Irwin [1962]:

$$B, (W - a), a > \frac{2}{p} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (5.2)$$

es más conveniente. Considerando esta expresión, el criterio de condiciones de deformación plana se cumple para la mayoría de los materiales estudiados, con las excepciones de H40H5L y H40H5KV, por lo que se pueden considerar los valores obtenidos de K_{IC} y G_{IC} como unos parámetros intrínsecos de los materiales.

5.4.2. Fractura a baja velocidad de deformación

Para los materiales preparados, la deformación a temperatura ambiente y a baja velocidad de ensayo presenta una componente plástica cuya magnitud impide aplicar la Mecánica de la Fractura Elástica-Lineal. Por esta razón, se ha aplicado la Mecánica de la Fractura Elastoplástica, mediante el concepto de la integral J , de manera a determinar la curva de resistencia J - R , o J - Δa , para cada material, la cual relaciona el incremento de longitud de grieta con la energía necesaria para crear una nueva superficie. Debido a la imposibilidad de medir la profundidad de grieta durante el ensayo, se utiliza generalmente el método de múltiple probeta, el cual requiere el ensayo de un gran número de probetas, con el consecuente gasto de material y de tiempo [Velasco, 1997-b]. En el presente trabajo, se ha aplicado el método de normalización de la carga (Apartado 2.3.3), el cual es un método de relativamente reciente desarrollo [Landes, 1988] y que permite determinar la curva J - R de un material a través de un único ensayo de fractura. Al ser este método basado en el principio de separación de la carga, se tiene que comprobar, en un primer tiempo, la validez de este principio para los materiales preparados. Para ello, se aplica el criterio de separación de la carga propuesto por Sharobeam y Landes [1991].

Una vez comprobada la separabilidad de la carga, se aplica el método de normalización de la carga. Sin embargo, antes de poder utilizar este método se tienen que establecer las condiciones de aplicación de éste para los materiales estudiados aquí. En efecto, se han propuesto muchos procedimientos de aplicación del método en los diferentes trabajos publicados, para diferentes tipos de materiales. La determinación de las condiciones de aplicación del método se realiza mediante el análisis de la influencia de estas condiciones sobre la curva de resistencia J - R obtenida y comparándola con la curva de resistencia obtenida mediante el método de múltiple probeta. Esta tarea se realiza para los materiales preparados a partir de PP copolímero en bloque. Una vez determinadas las condiciones para la correcta construcción de la curva de resistencia del material, se aplica a los demás materiales.

Finalmente, una vez construidas las curvas de resistencia, se determina el valor crítico de la integral J correspondiente al inicio de la propagación de grieta. Por otra parte, se cuantifica también la resistencia del material a la propagación de la grieta, una vez iniciada la propagación.

5.4.2.1. El principio de separación de la carga

Validez de la separación de la carga

El criterio de separación de la carga definido por Sharobeam y Landes [1991] estipula que la carga es separable si el parámetro de separación, S_{ij} , tal y como viene definido en la expresión (2.71), conserva un valor constante a lo largo del rango de desplazamiento plástico, para una longitud de ligamento constante.

Se ensayaron por flexión por tres puntos unas probetas con geometría SENB sin afilar, de manera a asegurar una longitud de ligamento constante durante el ensayo. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y con una velocidad de desplazamiento de las mordazas de 1 mm/min. En la Figura 5.44 se presentan los registros fuerza-desplazamiento obtenidos para las dos matrices poliméricas vírgenes, con diferentes valores de longitud de ligamento.

En estos registros, el valor del desplazamiento está corregido de manera a restar el desplazamiento correspondiente a la penetración de los puntos de apoyo de las mordazas dentro de la probeta. Este desplazamiento puede, en efecto, influir de manera importante sobre el registro obtenido, sobretudo para materiales con un bajo contenido de carga mineral.

Cabe destacar que, mientras los ensayos sobre el BPP fueron parados al haberse alcanzado un nivel elevado de deformación, los ensayos sobre el PP homopolímero sin cargar fueron interrumpidos por una fractura inestable. Este fenómeno, que se denomina inestabilidad dúctil, ha sido asociado a la existencia de unos microvacíos delante de la raíz de la entalla [Frontini, 1995].

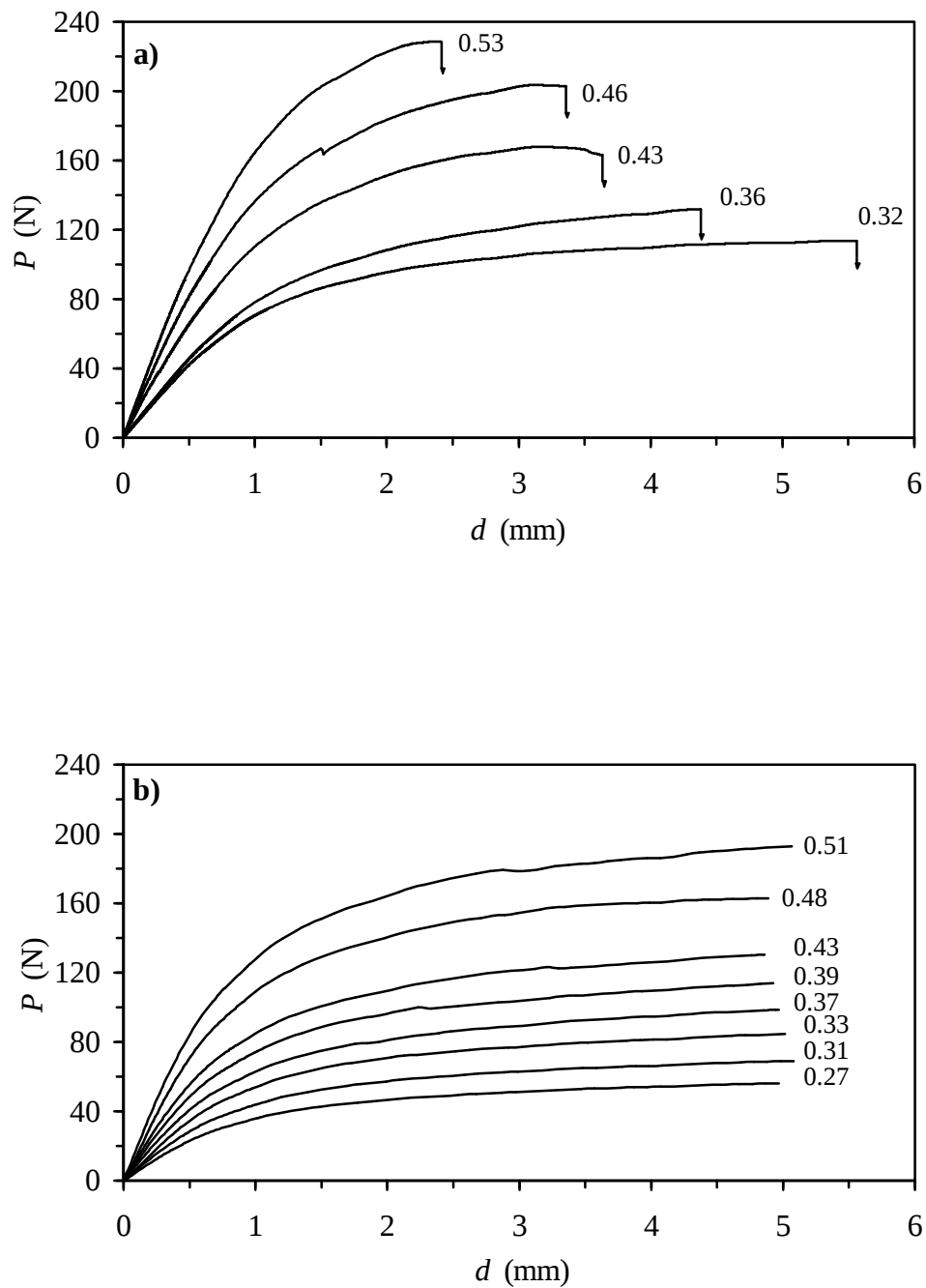


Figura 5.44. Registros fuerza-desplazamiento para a) HPP y b) BPP. El valor indicado es la relación entre longitud de ligamento y anchura.

Se determina el valor del desplazamiento plástico en cada momento del ensayo, restando al desplazamiento total el desplazamiento elástico, el cual se obtiene a través de la expresión de la flexibilidad, C :

$$n_{pl} = d - C(a/W) \cdot P \quad (5.3)$$

Para ello, se determina el valor del módulo efectivo, E_{eff} , de la expresión de $C(a/W)$ (4.39) utilizando la longitud inicial de ligamento y la pendiente inicial del registro $P-d$, C_0 . De esta manera, el valor de E_{eff} tiene en cuenta todas las inaproximaciones relacionadas con la diferencia entre las dimensiones nominales de la probeta y las reales, lo que permite obtener un valor nulo de deformación plástica en el inicio del ensayo así como durante la región de deformación elástica. Las curvas fuerza-desplazamiento plástico obtenidas se presentan en la Figura 5.45.

Una vez determinado el valor del desplazamiento plástico, se puede calcular, en cada momento del ensayo, el valor del parámetro de separación, S_{ij} , como la relación, a un mismo nivel de desplazamiento plástico, entre los valores de la carga de dos probetas de diferentes longitudes de ligamento. De manera a limitar el posible enroscamiento de la raíz de la entalla, la probeta que se utiliza como referencia es la de mayor profundidad de entalla. En efecto, de este modo, el valor de la energía almacenada durante el ensayo es mínimo y la correspondiente deformación de la entalla es muy limitada. La evolución del valor del parámetro de separación con el desplazamiento plástico se presenta en la Figura 5.46 para los materiales sin cargar y para varias longitudes de ligamento.

Para ambos materiales, se puede observar una región, a bajos niveles de desplazamiento plástico, donde el valor de S_{ij} no es constante. Esta región, muy limitada, se ha observado en todos los trabajos publicados sobre la aplicación del criterio de separación de la carga y se asocia generalmente a la transición entre el comportamiento elástico y el comportamiento plástico. Se define v_{plmin} como el valor límite del desplazamiento plástico entre esta zona de no-separación y la región de separación.

Una vez superado este valor límite de v_{pl} , el valor de S_{ij} se mantiene constante durante un amplio rango de deformación plástico, por lo que se puede decir que, en esta región, la carga puede ser expresada por una forma separable.

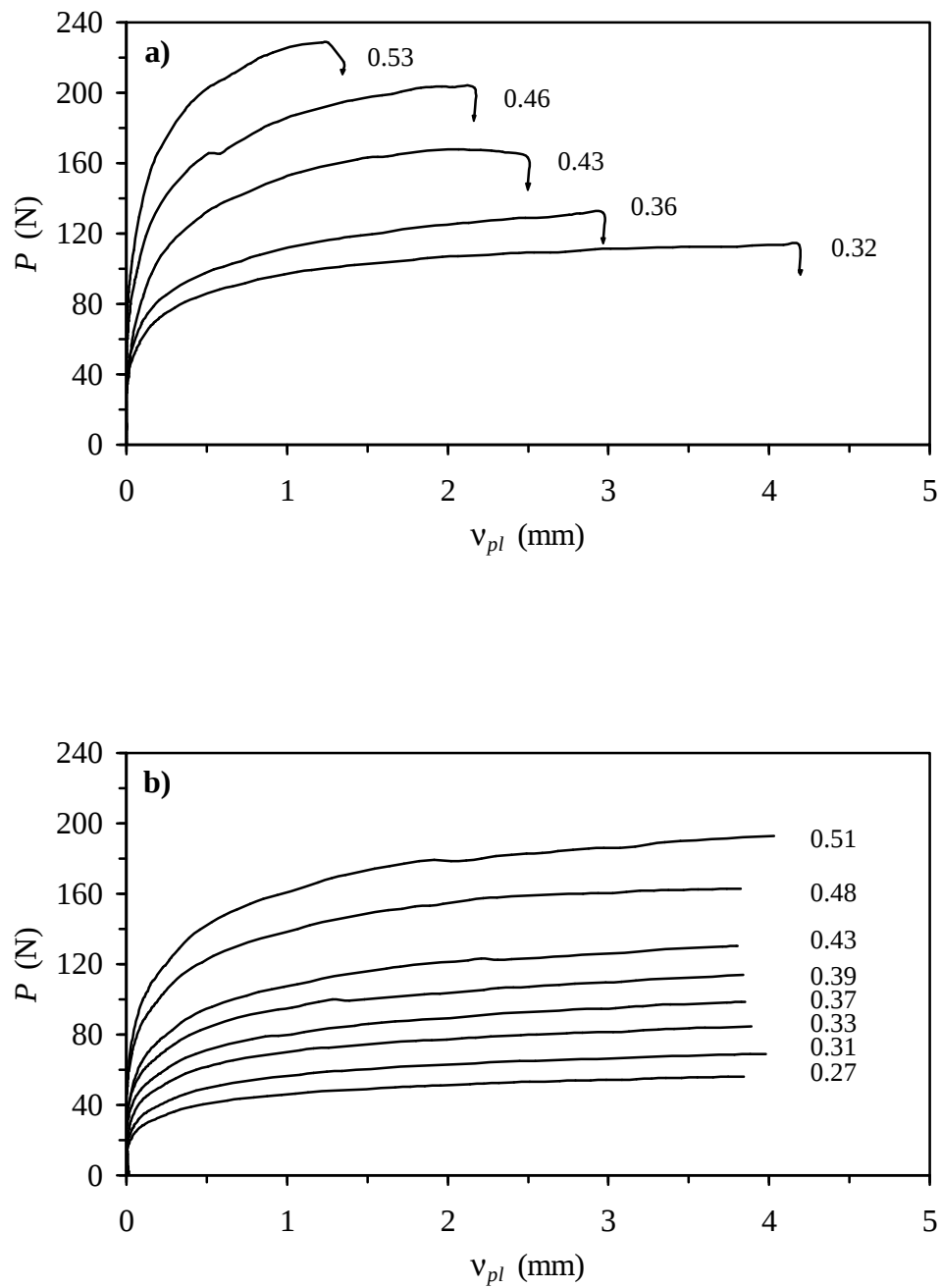


Figura 5.45. Curvas fuerza-desplazamiento plástico para a) HPP y b) BPP. El valor indicado es la relación entre longitud de ligamento y anchura.

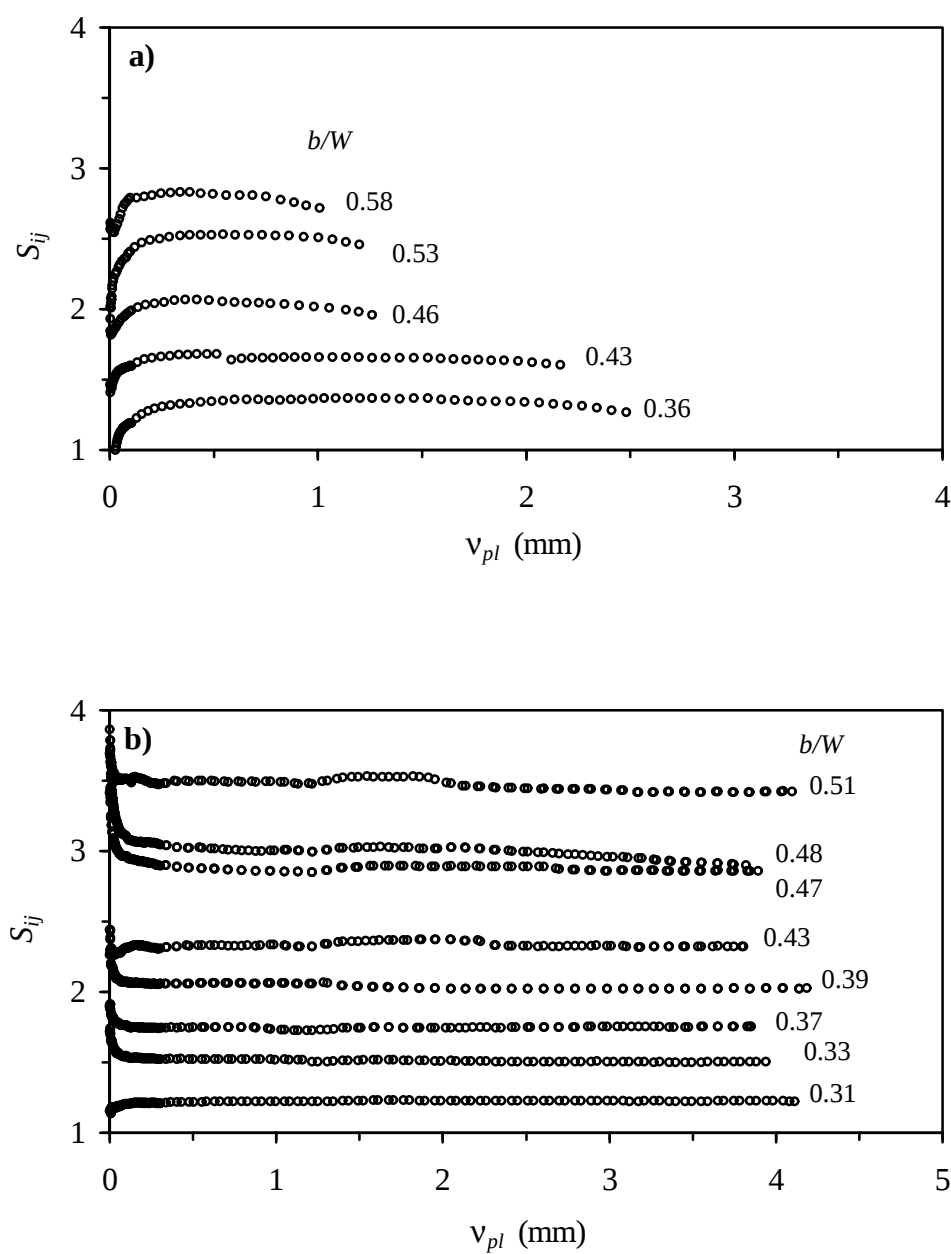


Figura 5.46. Evolución del parámetro de separación con el desplazamiento plástico para a) HPP y b) BPP. El valor indicado es la relación entre longitud de ligamento y espesor.

Por otra parte, se puede observar que, para las probetas de BPP con mayor longitud de ligamento, el valor del parámetro de separación empieza a disminuir a partir de un cierto nivel de desplazamiento plástico. Esto se debe al enromamiento de la raíz de la entalla, el cual es proporcional a la energía almacenada dentro de la probeta. Para las probetas con un ligamento importante, la deformación de la raíz de la entalla implica que la longitud del ligamento es diferente de la longitud inicial, por lo que el valor de S_{ij} disminuye, de acuerdo con las expresiones (2.71) y (2.82). Esta reducción del valor de S_{ij} se ve más pronunciado en el caso del homopolímero, y ocurre justo antes de la rotura catastrófica de la probeta. Esto indica que existe una corta etapa de propagación estable de la grieta.

En la Figura 5.47, se presentan la evolución del parámetro de separación para los diferentes materiales cargados. Las dos matrices poliméricas también vienen representadas, como referencias.

En el caso de los materiales obtenidos a partir del PP homopolímero, se puede observar que el material cargado con un 2% de H5 se comporta como la matriz pura, esto es con propagación inestable de la grieta. A partir de un 10% en peso, la fractura catastrófica desaparece. Sin embargo, se puede observar un ligera descenso del valor de S_{ij} , hasta $v_{pl}=2.2$ mm (para H10H5), el cual se debe al enromamiento de punta de la entalla. Después, la caída del valor se vuelve más pronunciada, lo que indica una propagación estable de grieta. Esta propagación se ha podido comprobar mediante el examen post-mortem de las probetas.

El valor del desplazamiento plástico a partir del cual ocurre la propagación estable disminuye a medida que aumenta el contenido de carga mineral. En el caso del material cargado con un 40% de H5, el rango de enromamiento separable, es decir el rango donde la carga es separable y la variación de longitud del ligamento se debe únicamente al enromamiento, llega a ser tan estrecho que no se puede saber si se trata de una región de valor constante o simplemente de un punto de inflexión en las variaciones de S_{ij} . Al añadir un 60% de carga mineral, la ausencia de zona de valor de S_{ij} constante se hace más evidente y se debe al hecho de que la grieta empieza a propagarse durante la región de no-separación. En este caso, el criterio de separación de la carga no se puede aplicar al no haberse podido asegurar la estabilidad dimensional del ligamento. Sin embargo, esto no demuestra que la carga no es separable, sino que no se puede comprobar mediante este criterio.

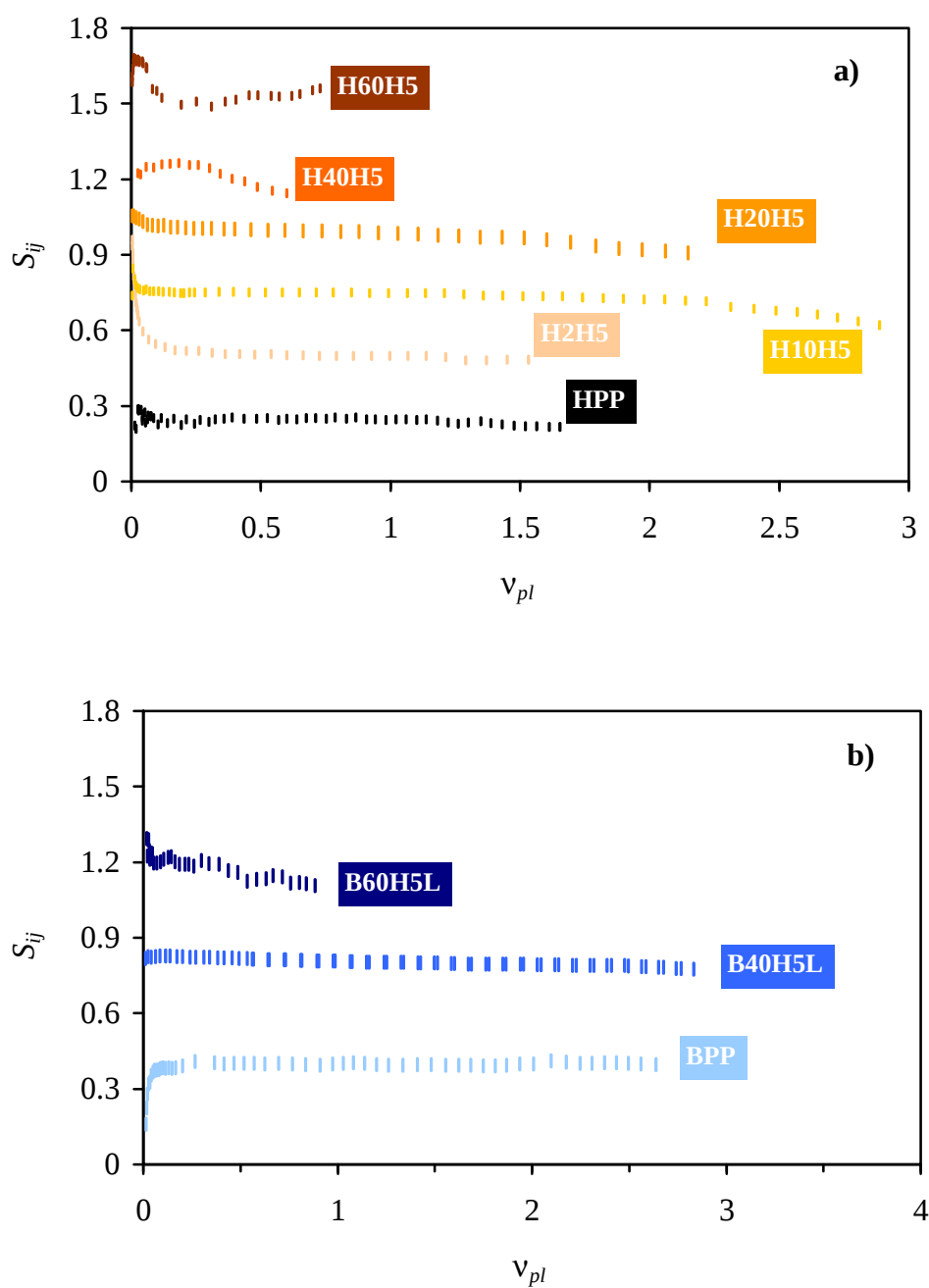


Figura 5.47. Variación del parámetro de separación para los materiales basados en a) PP homopolímero y b) PP copolímero en bloque. Las curvas han sido trasladadas según el eje y para evitar superposiciones.

En el caso de los materiales a base de matriz copolimérica, se puede observar que, hasta un 40% en peso de hidróxido de magnesio H5L, el valor del parámetro de separación mantiene un valor constante, excepto en la región inicial. No se observa ninguna disminución del valor del parámetro de separación, por lo que se puede decir que no ocurre ni enrocamiento ni propagación estable. Para el material cargado con un 60% en peso, sin embargo, ocurre el mismo comportamiento que para el H40H5, a saber, una región de enrocamiento separable muy estrecha. Esta región está seguida por una región de descenso del parámetro, el cual puede ser atribuible al enrocamiento o a una eventual propagación de grieta.

A continuación, se considera que la carga es separable para los materiales sin cargar y los materiales cargados hasta un 40% en peso para una base de PP copolímero y un 20% en peso para una base de PP homopolímero. Por encima de estas concentraciones límites, no se ha podido aplicar el criterio de separación de carga al no haberse podido asegurar unas longitudes de grietas/entallas constantes. Sin embargo, tampoco se puede concluir que la carga no se puede expresar por una forma separable para estos materiales.

Determinación de la función de geometría

A partir del valor del parámetro de separación, se puede determinar la expresión de la función de geometría, $G(a/W)$. Para ello, se representa gráficamente la evolución de S_{ij} con la longitud de ligamento de la probeta, tal como se enseña en la Figura 5.48 para el copolímero en bloque sin cargar y el homopolímero cargado con un 20% en peso de H5.

Como se ha explicado en el apartado 2.3.3, para una longitud de entalla b_j constante, el parámetro de separación es directamente proporcional a la función de geometría de la probeta i , $G(a_i/W)$. La expresión de la función de geometría se obtiene asumiendo que ésta, y por lo tanto el parámetro de separación, sigue una ley potencial. Esta asunción se basa en observaciones experimentales [Sharobeam, 1991]. Mediante el ajuste correspondiente de los puntos experimentales, se obtiene entonces las constantes de la ley potencial para cada material. El exponente de esta función es igual al factor η_{pl} , el cual relaciona la componente plástica de la energía almacenada en la probeta y la integral J . Los valores de η_{pl} obtenidos para los materiales preparados vienen presentados en la Tabla 5.30, así que el coeficiente de correlación del ajuste potencial, R^2 .

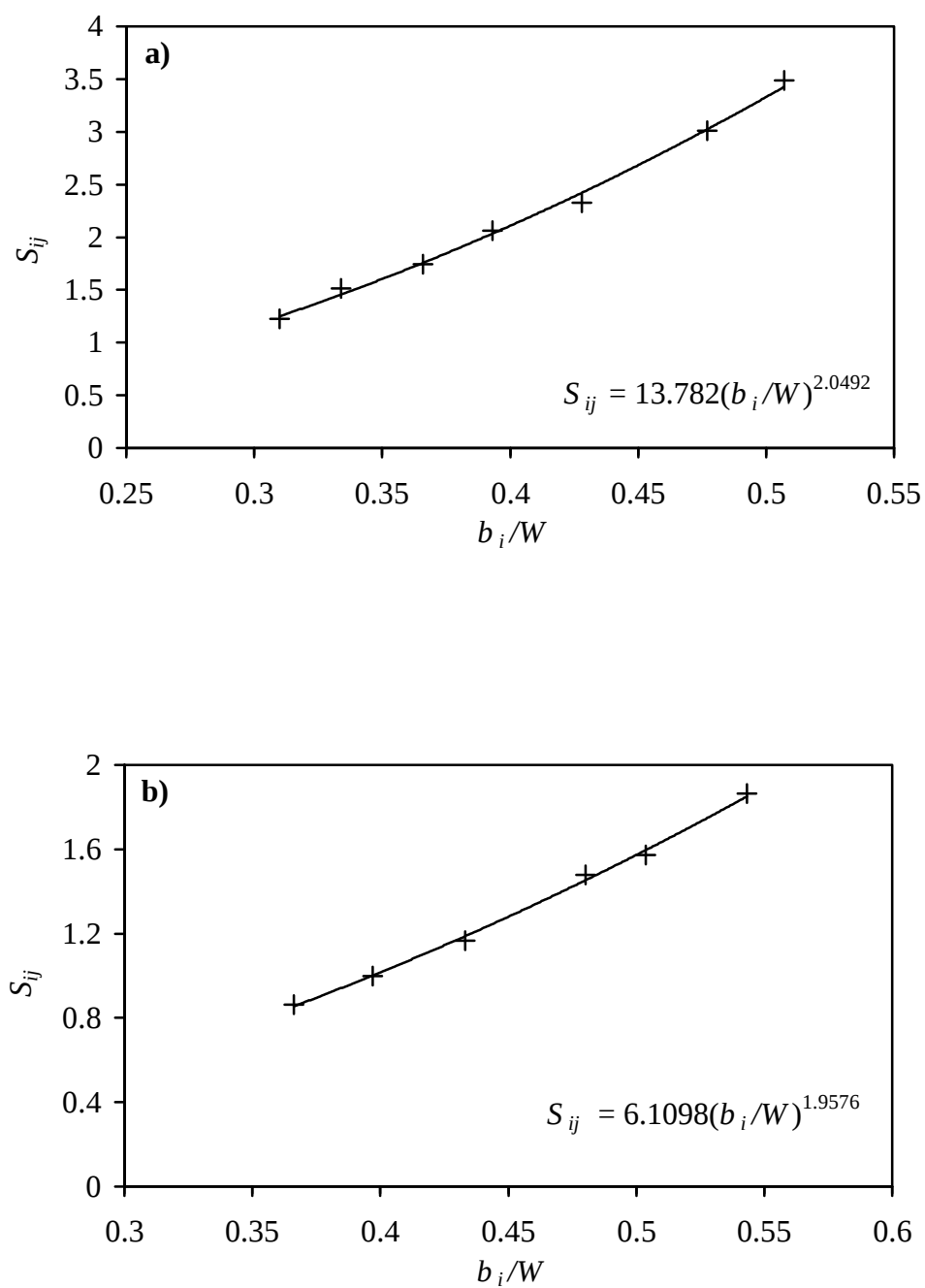


Figura 5.48. Determinación gráfica del valor de η_{pl} para a) BPP y b) H20H5.

Tabla 5.30. Valores del coeficiente η_{pl} para los materiales estudiados.

	HPP + % H5						BPP + % H5L
	0	2	10	20	40	60	0
η_{pl}	2.17	1.92	1.85	1.96	1.65	1.55	2.05
R^2	0.994	0.989	0.987	0.998	0.997	0.986	0.995

Ante nada, se tiene que destacar que los valores de η_{pl} obtenidos presentan una gran sensibilidad respecto al error experimental, debido al número limitado de puntos utilizados para el ajuste potencial. De un modo general, los valores de η_{pl} son bastante cercanos al valor teórico $\eta_{pl}=2$ para la geometría SENB utilizada excepto para los materiales altamente cargados, es decir a partir de 40% en peso de carga en una matriz de HPP, lo que parece confirmar que la separación de la carga no es aplicable para dichos materiales. Se ha propuesto [Sharobeam, 1991] que la desviación del valor experimental de η_{pl} respecto al valor teórico depende del coeficiente de endurecimiento n del material, y que cuanto mayor es el valor de n , más se acerca el valor de η_{pl} a 2. Sin embargo, debido al número limitado de puntos experimentales, no se puede discutir este aspecto en el presente estudio.

Para la siguiente aplicación del método de normalización de la carga, se utilizará la forma de la función de geometría aceptada generalmente:

$$G(a/W) = BW(1 - a/W)^2 = BW(b/W)^2 \quad (5.4)$$

donde se considera un valor de $\eta_{pl}=2$ y se introduce las dimensiones geométricas de la probeta. De un modo general, al haberse comprobada la validez de la separación de la carga, se puede considerar $\eta=\eta_{el}=\eta_{pl}=2$ para relacionar la energía bajo la curva fuerza-desplazamiento con la integral J [Sharobeam, 1993-a].

5.4.2.2. Determinación de las condiciones de aplicación del método de normalización

Se ha ensayado, para cada material, una probeta de dimensiones idénticas a las utilizadas para la aplicación del criterio de separación, con la diferencia de que, en este caso, se ha

afilado la raíz de la entalla con una cuchilla de afeitar de 2 μm de radio. Como ha sido reportado en otros trabajos [Vu-Khanh, 1985; Narisawa, 1987; Frontini, 1995], el ensayo de fractura del polipropileno homopolímero se ha caracterizado por una fractura inestable, sin que se haya podido notar ninguna propagación estable de grieta. Este fenómeno se atribuye generalmente a la existencia de microvacíos delante de la punta de la grieta y a su rápida coalescencia al deformarse el material. Se han propuesto varios métodos para poder determinar la resistencia a la fractura del PP homopolímero, mediante un tratamiento térmico adecuado del material [Frontini, 1995] o mediante el uso de unas entallas de mayor profundidad [Gordillo, 2000]. Sin embargo, como el objetivo del presente trabajo es estudiar la influencia de la presencia de carga mineral sobre la resistencia a la fractura del material, no se puede utilizar estos métodos sin introducir variables nuevas en el estudio.

Antes de poder aplicar el método de aplicación, es necesario determinar cuales son las condiciones idóneas de aplicación para los materiales estudiados aquí. En efecto, el método de normalización consiste en determinar la función de deformación del material. Para ello, se asume una forma funcional para la expresión de $H(v_{pl}/W)$ y se calibra esta forma mediante unos puntos de calibración donde están conocidos los valores de la carga, del desplazamiento y de la longitud de grieta, simultáneamente. Sin embargo, como se ha comentado en el Apartado 2.3.4, se han propuesto varias formas funcionales, siendo las más utilizadas la ley potencial y la función LMN propuesta por Orange [1990]. También se han propuesto varias maneras de determinar los puntos de calibración.

Por estas razones, se ha estudiado en un primer tiempo la validez de estas condiciones de aplicación del método, comparando la curva de resistencia obtenida con la curva J - R determinada por el método de múltiple probeta. Este estudio se ha realizado únicamente para los materiales de la tercera serie, a base de PP copolímero en bloque.

Método de múltiple probeta:

Se han realizado ensayos de flexión por tres puntos sobre probetas con geometría SENB cuya entalla ha sido previamente afilada con una cuchilla de afeitar, tal como se describe en el Apartado 4.5.4.1. En la Figura 5.49, se muestra uno de los registros fuerza-desplazamiento obtenidos para cada material. Las dimensiones geométricas de las probetas han sido idénticas para todos los materiales.

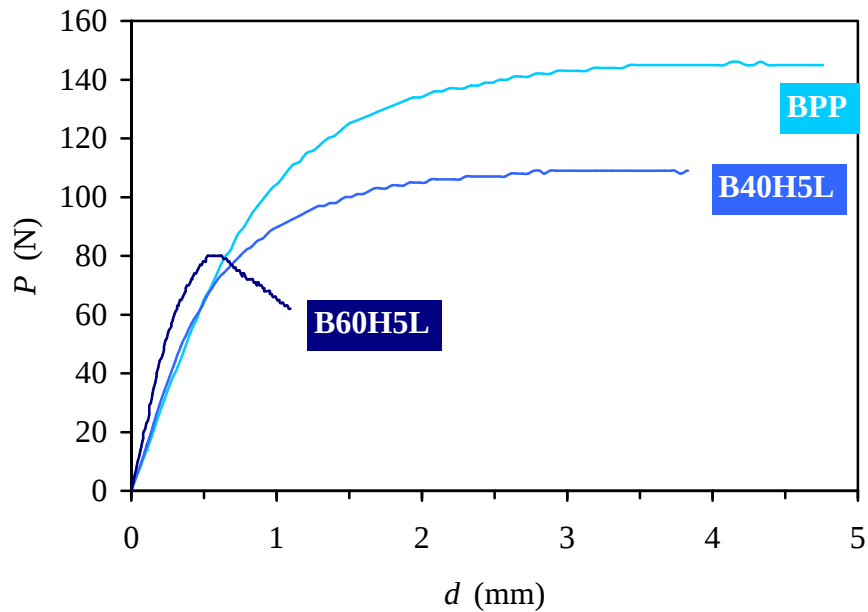


Figura 5.49. Registros de los ensayos de fractura para los materiales basados en copolímero.

A partir de cada uno de los registros obtenidos, se determina el valor de la integral J a partir del área debajo de la curva P - d , utilizando la ecuación aproximada por Rice [1968] (ver ecuación (4.32)). El valor obtenido, J_0 , se modifica para introducir la corrección para crecimiento de grieta (4.33). El valor de crecimiento de grieta ha sido determinado mediante medición directa sobre la superficie de fractura. Para ello, se ha considerado el valor promedio de la extensión de grieta a lo largo del frente de avance.

A partir de estos valores, se construye las curvas de resistencia J - Δa , las cuales se presentan en la Figura 5.50 [Velasco, 1998-a]. Los puntos experimentales son ajustados por una ley potencial, de acuerdo con ASTM E 813-87 [1987-a]. Siguiendo las recomendaciones de la ESIS, el valor de la integral J se calcula a partir de un valor de energía del cual se ha substraído la energía correspondiente a la indentación de los puntos de apoyo dentro de la probeta. Para ello, se ha restado, para cada valor de P , el valor de la indentación correspondiente y determinado mediante el ensayo de indentación descrito en el apartado 4.4.2.1. La energía libre de indentación, $U-U_{ind}$, se obtiene entonces como el área debajo de la curva P -($d-d_{ind}$).

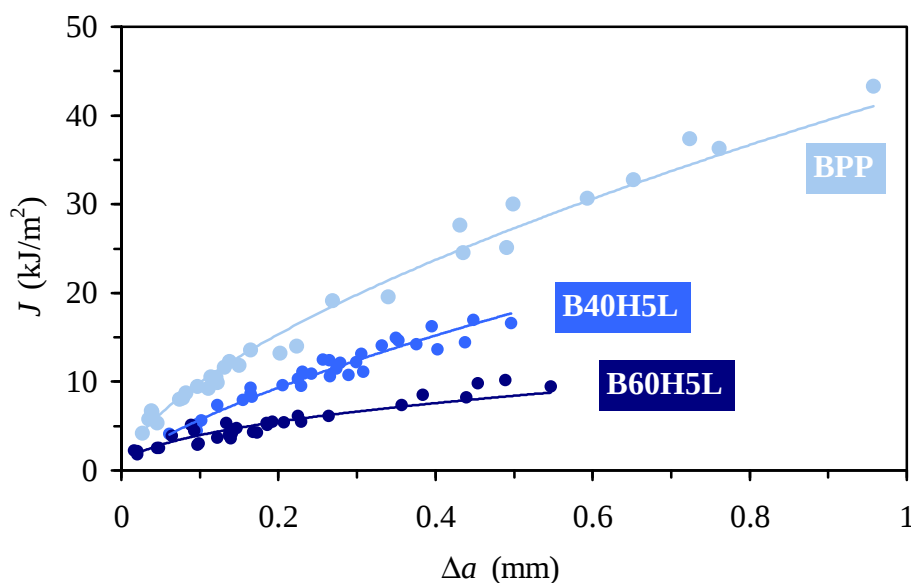


Figura 5.50. Curvas de resistencia de los materiales basados en copolímero.

Estas curvas de resistencia se utilizan a continuación como curvas de referencia para poder evaluar la validez de la utilización del método de normalización para los materiales preparados.

Determinación de los puntos de calibración:

La calibración de la forma funcional de $H(v_{pl}/W)$ se realiza a partir de puntos de calibración, donde el valor de P , d y Δa son conocidos. El primer punto de calibración (punto A) es el punto final del ensayo para el cual el valor de Δa está medido directamente sobre la superficie de fractura. El otro punto de calibración es un punto múltiple, que corresponde a la zona inicial del ensayo, anterior al inicio de propagación de la grieta pero posterior al desarrollo de la deformación plástica de manera a poder expresar la carga por una forma separable.

Con el fin de determinar los límites de esta región de enromamiento separable (*separable blunting*), el método propuesto por Sharobeam y Landes [1993-a], y revisado por Cassanelli y De Vedia [1997], consiste en estudiar las variaciones del parámetro de separación S_{pb} , donde p se refiere a una probeta afilada (*precracked*) y b a una probeta sin

afilado (*blunt-notched*). En la Figura 5.51, se muestra la evolución del parámetro de separación S_{pb} con el desplazamiento plástico para los tres materiales basados en BPP. Se puede observar que el comportamiento de este parámetro a bajos niveles de desplazamiento plástico es idéntico al observado para el parámetro S_{ij} , hasta que se inicie la propagación de grieta.

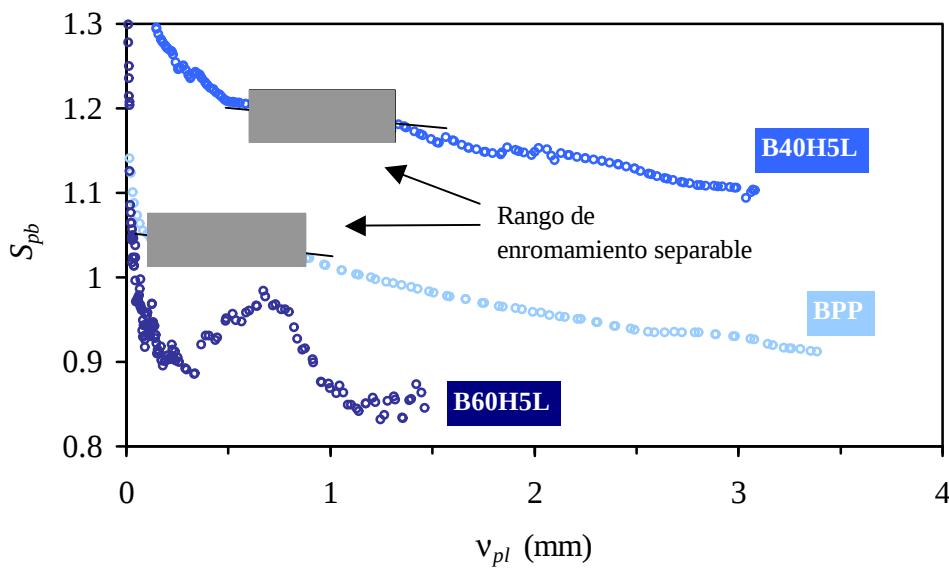


Figura 5.51. Determinación gráfica del rango de enromamiento separable para los materiales basados en PP copolímero en bloque.

De un modo similar al parámetro S_{ij} , se puede definir la zona de enromamiento separable como la zona donde S_{pb} mantiene un valor constante. Se define así v_{plmin} y v_{plmax} , los valores límites de esta zona. Para $v_{pl} < v_{plmin}$, la carga no es separable, debido a la transición entre el comportamiento elástico y el comportamiento plástico. Del otro lado, para $v_{pl} > v_{plmax}$, la propagación de grieta ha iniciado y el valor de la longitud de grieta es diferente del valor inicial, a_0 , traduciéndose por una reducción del valor de S_{pb} . Los valores de desplazamiento plástico límite obtenidos vienen presentados en la Tabla 5.31.

Se observa un desplazamiento de la región de enromamiento separable hacia valores mayores de desplazamiento plástico al añadir un 40% de hidróxido de magnesio, debido a un intervalo mayor de no-separación. En el caso del material cargado con un 60% de carga mineral, la región de no-separación se extiende hasta el inicio de la propagación de

la grieta, lo que resulta en la ausencia de región de enromamiento separable, al empezar la grieta a propagarse durante la transición entre el régimen elástico y el régimen plástico.

Tabla 5.31. Límites del rango de enromamiento separable para los materiales de la tercera serie.

	BPP	B40H5L	B60H5L
v_{plmin} (mm)	0.2	0.6	*
v_{plmax} (mm)	0.9	1.3	*

* No se puede determinar.

La Figura 5.52 presenta una vista de las caras laterales de las probetas romas después del ensayo de flexión por tres puntos, destacándose la zona plástica.

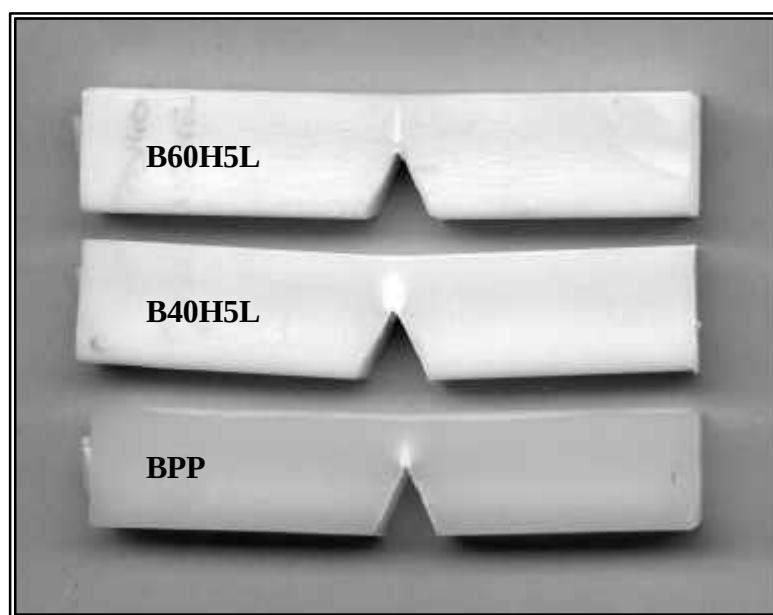


Figura 5.52. Observación de las probetas romas de los materiales copoliméricos después del ensayo y morfología de la zona de deformación plástica.

A medida que aumenta el contenido de carga mineral, la zona de deformación plástica cambia de morfología, pasando de una forma oval para el material sin cargar a una forma linear para el material con 60% de $Mg(OH)_2$. Esta última morfología es el resultado de la

importante restricción de la deformación plástica debido a la presencia de partículas rígidas. Es probable que la línea blanca que se observa en la probeta de B60H5L corresponda a una sucesión de región ovals de tamaño muy reducido, debida a la incapacidad del material a desarrollar deformación plástica delante de la punta de la grieta. Como se ha explicado al inicio de este apartado, la extensión de la separación de la carga a grietas no estacionarias está limitado por la condición de que la grieta empieza a propagar posteriormente al desarrollo de la deformación plástica. Es posible que, en el caso de un material muy cargado, la deformación plástica y la propagación de grieta sean demasiado relacionados, como podría ser el caso de las *crazes* o, para los materiales estudiados aquí, el caso de los *croids* (*craze-like*). En efecto, como ha sido comentado durante el estudio del comportamiento a tracción de los materiales preparados, a medida que aumenta el contenido de carga mineral, el mecanismo de deformación plástica evoluciona, siendo la deformación de la matriz cada vez más limitada y la contribución del despegue de la interfaz partícula-matriz más importante.

Una vez determinada la región de enromamiento separable, se escogen seis puntos repartidos a lo largo de dicha región. En adelante, se hace referencia a estos puntos como los puntos B_i .

Utilización de la ley potencial:

La ley potencial ha sido la forma funcional utilizada en el método original de Herrera y Landes [1988]. Aunque existen varios trabajos afirmando que la función LMN proporciona mejores resultados [Landes, 1991; Grellmann, 1997], esta forma todavía se utiliza ampliamente. La validez de esta forma funcional se puede comprobar utilizando los datos obtenidos durante la aplicación del método de múltiple probeta. En la Figura 5.53, se presentan los valores de la carga normalizada en función del desplazamiento plástico normalizado, los cuales se han calculado a partir de los valores de P_f , d_f y Δa_f correspondientes al final de cada ensayo de fractura. Los puntos correspondientes a la región de enromamiento separable de uno de los ensayos vienen también representados (al no haberse podido identificar esta región para el B60H5L, se ha reportado toda la curva P_N vs v_{pl}/W).

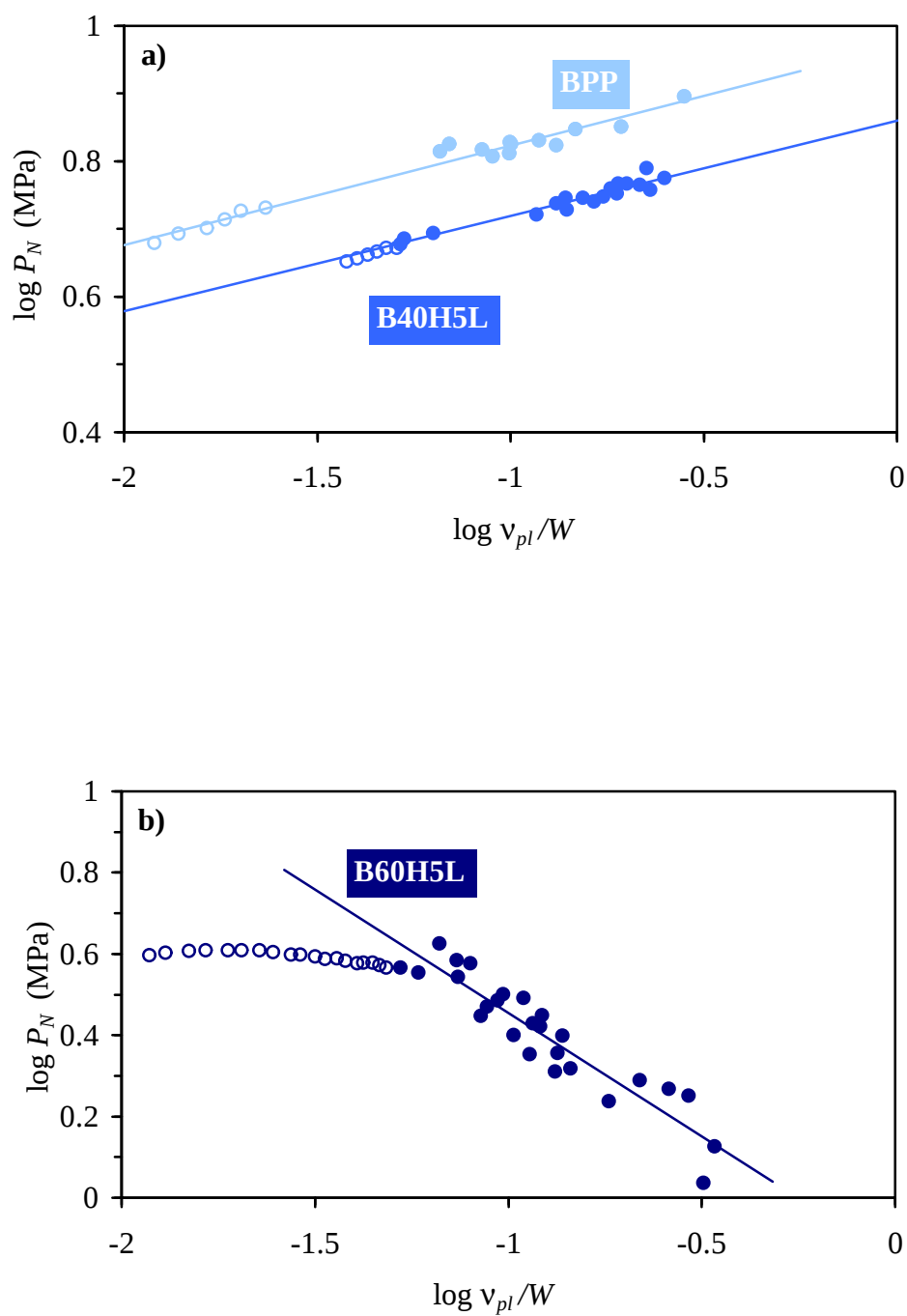


Figura 5.53. Comprobación gráfica de la validez del uso de la ley potencial. para a) BPP y B40H5L y b) B60H5L. En negro, los puntos correspondientes a los ensayos de múltiple probeta. En blanco, los puntos correspondientes a la región de enromamiento separable.

En el caso de BPP y B40H5L, se puede observar que los datos experimentales son adecuadamente descritos por una ley potencial, tanto durante la región de enromamiento separable como para valores mayores del desplazamiento plástico. Por su parte, los datos experimentales de B60H5L siguen una tendencia claramente distinta. En efecto, mientras el valor de la carga normalizada de BPP y B40H5L aumenta con el desplazamiento plástico, la carga normalizada de B60H5L sigue una tendencia decreciente. Además, los puntos obtenidos para valores bajos de desplazamiento no pueden ser descritos por la misma ley potencial que los puntos obtenidos para un nivel elevado de desplazamiento.

Una vez definidos cuales son los puntos de calibración, se tiene que determinar el valor de la carga normalizada y del desplazamiento plástico en estos puntos, a partir de los valores de P , d y a en cada instante. El método original considera $a=a_0$ durante la región de enromamiento separable. A partir de estos siete puntos, se realiza un ajuste potencial tal y como se puede observar en la Figura 5.54. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la parte inicial de la curva tiene un peso mayor que la parte final, debido al mayor número de puntos en dicha zona. Por esto se ha considerado la posibilidad de compensar la existencia de seis puntos en la zona inicial dando al punto final A un peso seis veces mayor que el peso de cada uno de los puntos B_i . Se puede observar, de esta manera, que la curva de ajuste potencial coincide mejor con el punto final. A partir de la función de deformación obtenida, se determina el valor de la longitud de grieta en cada instante, mediante resolución numérica de la expresión (2.95). Una vez determinados los valores de J y de Δa en cada momento, se puede construir la curva de resistencia del material (Figura 5.55).

Se puede comprobar que dar un mayor peso al punto final resulta en un mejor ajuste de la curva J - R con el punto experimental correspondiente al final del ensayo de fractura, calculado de acuerdo con el procedimiento del método de múltiple probeta. Por otro lado, este mayor peso implica que la curva de ajuste coincide en un menor grado con la región de enromamiento separable. Sin embargo, esto no se traduce en una variación notable de la curva de resistencia resultante. A continuación, todos los ajustes potenciales se realizan utilizando el método 6+6.

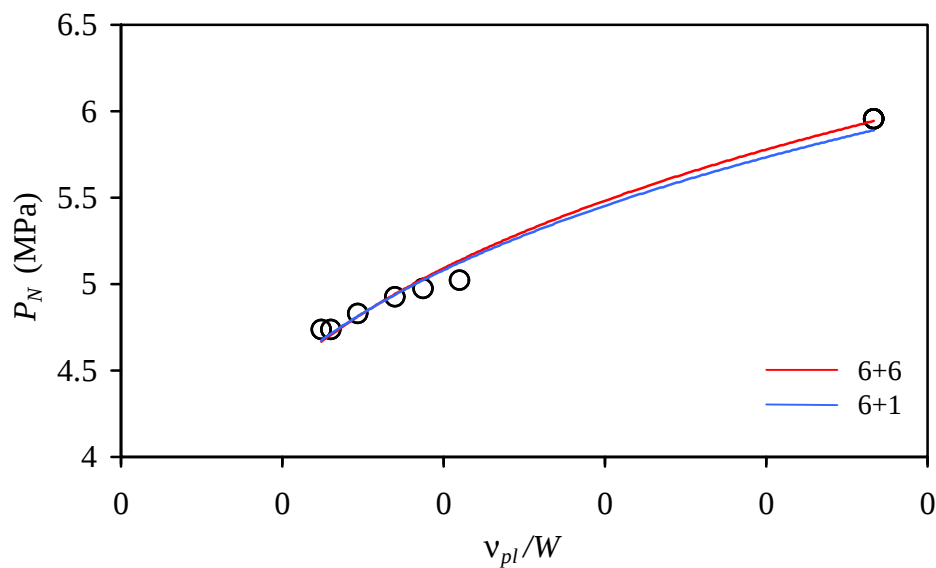


Figura 5.54. Influencia del peso del punto final en la aplicación del método de normalización (B40H5L). Ajuste potencial de la carga normalizada.

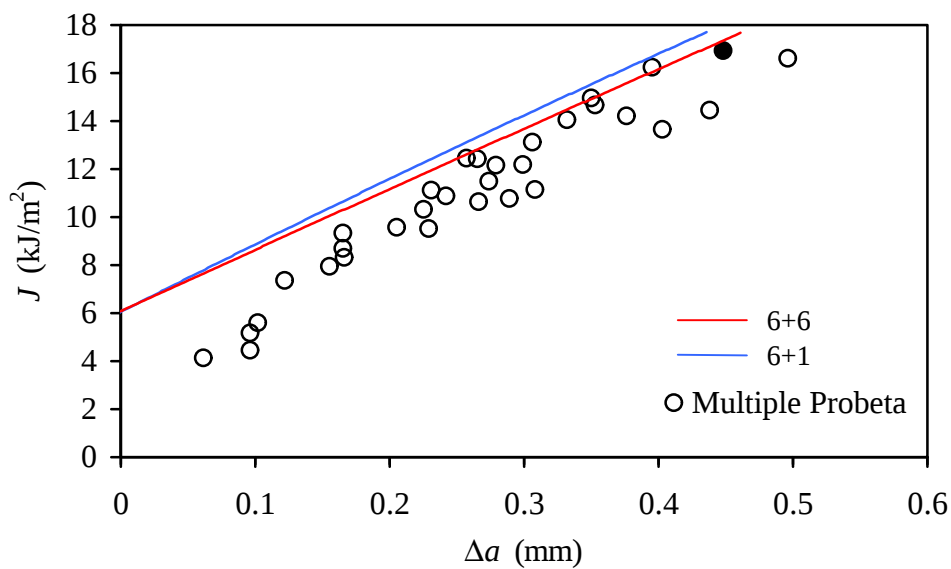


Figura 5.55. Influencia del peso del punto final en la aplicación del método de normalización (B40H5L). Curva de resistencia resultante. El punto negro corresponde a la probeta utilizada para aplicar el método de normalización.

A bajos niveles de propagación de grieta, la curva J - R obtenida por el método de normalización es más optimista que la curva obtenida por múltiple probeta. Esto se debe al hecho de que se ha considerado que la longitud de grieta queda constante hasta el inicio de la propagación de grieta. Sin embargo, los valores de P_N y v_{pl} dependen de la longitud de grieta, la cual se puede ver significativamente incrementada por el enromamiento de la punta de la grieta. Por esta razón, se tiene que incorporar, en el cálculo de los puntos de calibración, un incremento de longitud de grieta, Δa_{bl} , equivalente a la deformación debida al enromamiento [Landes, 1991; Bernal, 1996-a]. Para ello, se utiliza la ecuación de la línea de enromamiento:

$$\Delta a_{bl} = \frac{J_0}{2s_{eff}} \quad (5.5)$$

donde σ_{eff} es la tensión de cedencia efectiva en la punta de la grieta, la cual viene relacionado con la tensión de cedencia en sollicitación uniaxial a través del factor de restricción plástico, m_{pcf} :

$$s_{eff} = m_{pcf} s_y \quad (5.6)$$

Existe mucha incertidumbre en cuanto al valor de m_{pcf} . Teóricamente, para condiciones de tensión plana, la tensión de cedencia en la punta de la grieta es igual a σ_y , es decir que $m_{pcf}=1$. Para condiciones de deformación plana, este valor es seis veces mayor [Broek, 1987], por lo que $m_{pcf}=6$. Sin embargo, teniendo en cuenta que siempre existe una parte de la probeta en condiciones de tensión plana, se suele utilizar un valor de $m_{pcf}=\sqrt{3}$ [Irwin, 1971]. Según esto, el valor del factor de restricción plástica es independiente del material. Non obstante, algunos autores han sugerido que el valor de m_{pcf} depende del material estudiado. Así, Grellmann et al. proponen un valor de $m_{pcf}=0.7$ para un polipropileno homopolímero [Grellmann, 1997], de $m_{pcf}=2$ para PVC [Che, 1997] y de $m_{pcf}=0.5-1$ para varias mezclas ABS/elastómero [Han, 1999].

En el presente estudio, se han considerado tres comportamientos diferentes de enromamiento de la punta de la grieta: $m_{pcf}=1$, 1.73 y ∞ , este último caso correspondiendo a la ausencia de enromamiento. Las variaciones de la carga normalizada frente al desplazamiento plástico normalizado vienen presentadas en la Figura 5.56 para BPP y B40H5L.

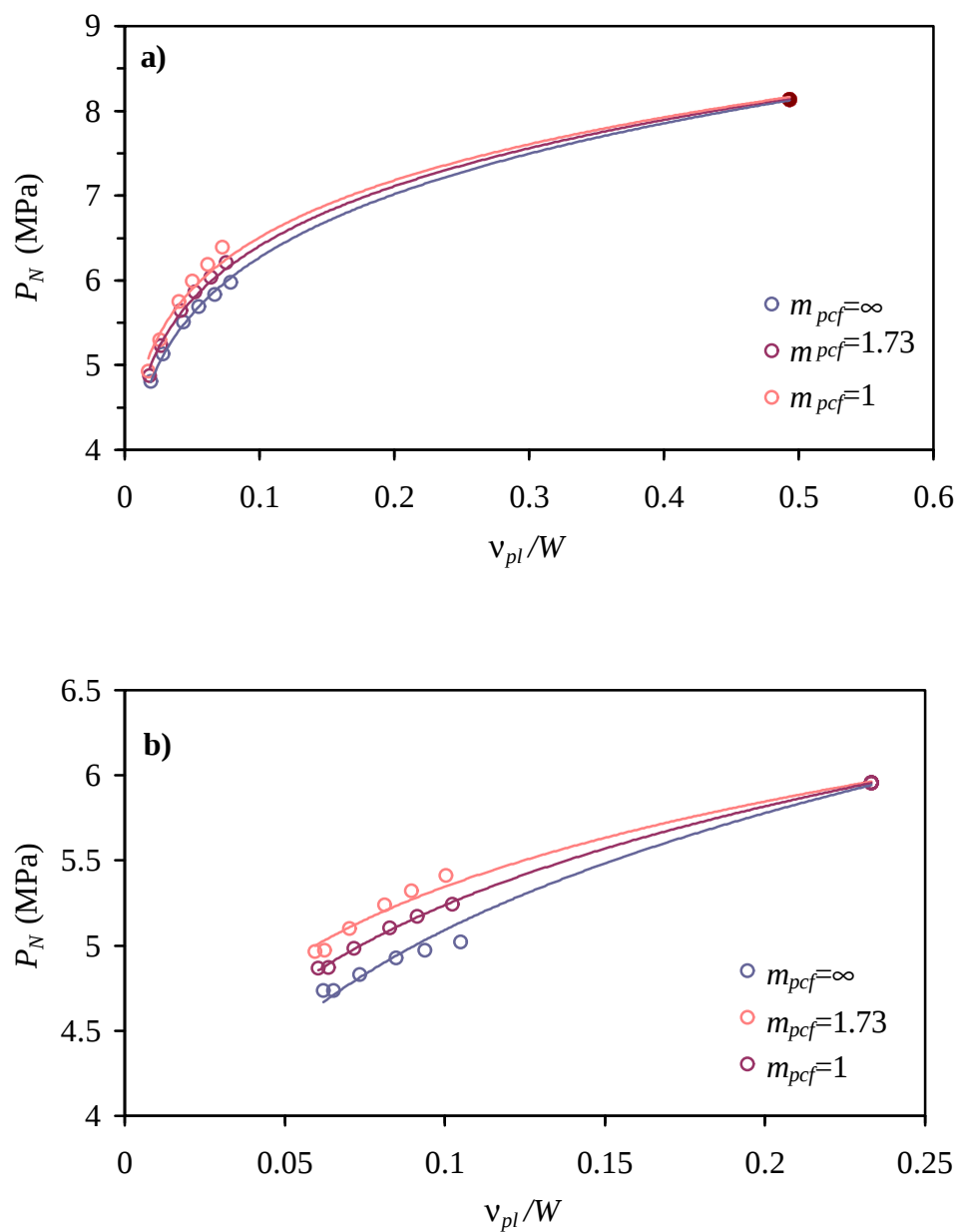


Figura 5.56. Influencia del valor de m_{pcf} sobre la curva carga normalizada-desplazamiento plástico normalizado y ajuste por la ley potencial para a) BPP y b) B40H5L.

El valor de m_{pcf} tiene una influencia notable tanto sobre el valor de P_N como sobre el de v_{pl}/W . El valor de m_{pcf} aparece tener una mayor influencia sobre el valor de la carga normalizada del material cargado. Esto se debe principalmente a que, para este material, el rango de enromamiento separable se halla a un mayor nivel de desplazamiento plástico, por lo que la deformación de la punta de la grieta correspondiente al enromamiento es más importante.

Las curvas de resistencia obtenidas para BPP y B40H5L con los diferentes valores de m_{pcf} vienen presentadas en la Figura 5.57. Los puntos obtenidos mediante el método tradicional de múltiple probeta vienen también representados, de modo comparativo.

Antes de comentar los resultados, es importante destacar que se ha observado una gran sensibilidad del método respecto al ajuste de la curva de la carga normalizada en la región de enromamiento separable. A modo de ejemplo, para B40H5L, una diferencia de 0.12 MPa entre el valor ajustado de P_N y el valor real resulta en una diferencia de 67 μm entre el valor de Δa obtenido y el valor $a_0 + \Delta a_b$ considerado para esta región. En este sentido, la mayor influencia del valor de m_{pcf} sobre la carga normalizada del copolímero cargado se traduce en una mayor dependencia de las curvas J - R sobre el valor del factor de restricción plástica.

Como cabía esperar, las curvas obtenidas con los diferentes valores de m_{pcf} son distantes una de las otras para valores bajos de Δa pero convergen en una misma curva a medida que aumenta el incremento de longitud de grieta. La magnitud del enromamiento, en efecto, influye únicamente la región inicial de la curva. Mientras la curva obtenida considerando una ausencia de enromamiento es más optimista que la curva de referencia obtenida por múltiple probeta, la curva obtenida utilizando un valor de $m_{pcf}=1$ resulta ser, por su parte, más conservativa, al haberse sobrestimado el valor de la longitud de la grieta durante la región de enromamiento separable. Finalmente, la utilización de un valor de $m_{pcf}=1.73$ resulta en una curva de resistencia consistente con el resultado del método de múltiple probeta. Parece ser que el valor del factor de restricción plástica predicho por Irwin [1971] cuantifica correctamente el enromamiento de la punta de la grieta en los materiales estudiados.

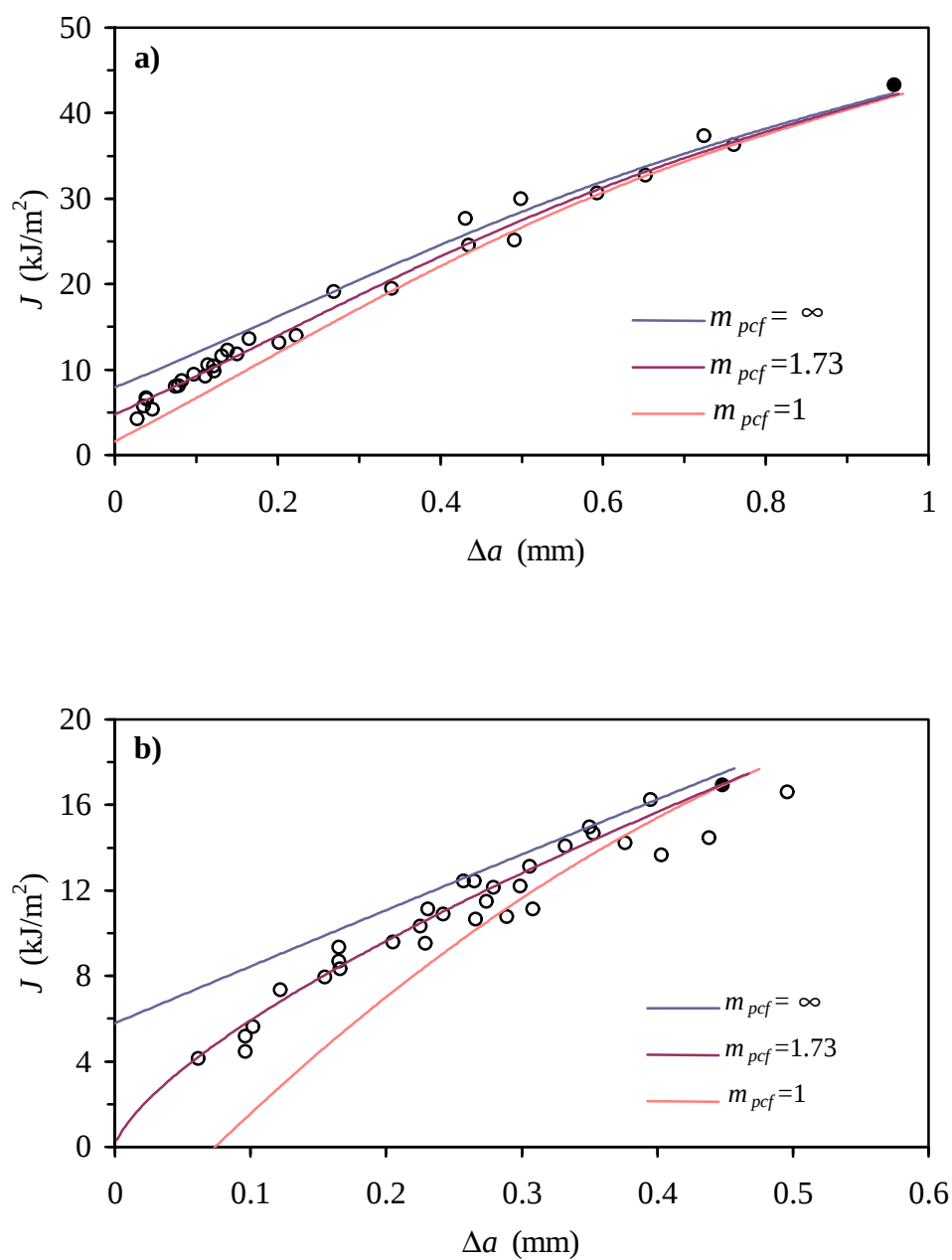


Figura 5.57. Influencia del valor de m_{pcf} sobre la curva de resistencia de a) BPP y b) B40H5L.

Sin embargo, como se ha explicado anteriormente, se han reportado otros valores de m_{pcf} , lo que permite pensar que este valor no es correcto para todos los materiales. Esto puede complicar la adecuada descripción del enromamiento, lo que es imprescindible para poder aplicar con éxito el método de normalización de la carga. Para limitar la influencia del valor de m_{pcf} sobre la curva de resistencia, se ha considerado la posibilidad de reducir la anchura del rango de enromamiento separable de manera a limitar la influencia del enromamiento sobre el valor de la carga normalizada. Se han definido tres regiones de enromamiento separable: la región A es la región determinada mediante el estudio de S_{pb} y utilizada anteriormente ($0.2\text{mm} < v_{pl} < 0.9\text{mm}$ para BPP y $0.6\text{mm} < v_{pl} < 1.3\text{mm}$ para B40H5L). Las regiones B y C empiezan al mismo valor de v_{plmin} pero son más estrechas, con unos valores de $v_{plmax} = 0.6$ y 0.3 mm, respectivamente para BPP y de $v_{plmax} = 0.8$ y 1 mm para B40H5L. La Figura 5.58 representa, para BPP y B40H5L, las curvas J - R obtenidas con estas tres regiones y considerando un valor de $m_{pcf} = 1$.

A medida que se reduce el ancho de la región de enromamiento separable, la curva de resistencia obtenida se acerca a la curva de referencia, para ambos materiales. Reduciendo el valor de v_{plmax} , se ha limitado el efecto del error que se había introducido considerando, mediante el valor de $m_{pcf} = 1$, un enromamiento de mayor magnitud que el enromamiento real. Este efecto se va más pronunciado para el material cargado debido al mayor enromamiento para este material en la región de enromamiento separable. Esto se observa también en el hecho de que la curva J - R de B40H5L obtenida con la región C es todavía lejana a la curva de referencia.

Por lo tanto, se puede decir que el uso de un rango de enromamiento separable más estrecho permite limitar la influencia del valor de m_{pcf} sobre la curva J - R determinada por el método de normalización. En la Figura 5.59, se muestran las curvas de resistencia obtenidas considerando la región C y varios valores del factor de restricción plástica. Comparando con las curvas obtenidas con la región A, las cuales se han presentado en la Figura 5.57, se puede ver que el uso de la región C resulta en una curva más cercana a la curva de referencia, independientemente del valor de m_{pcf} .

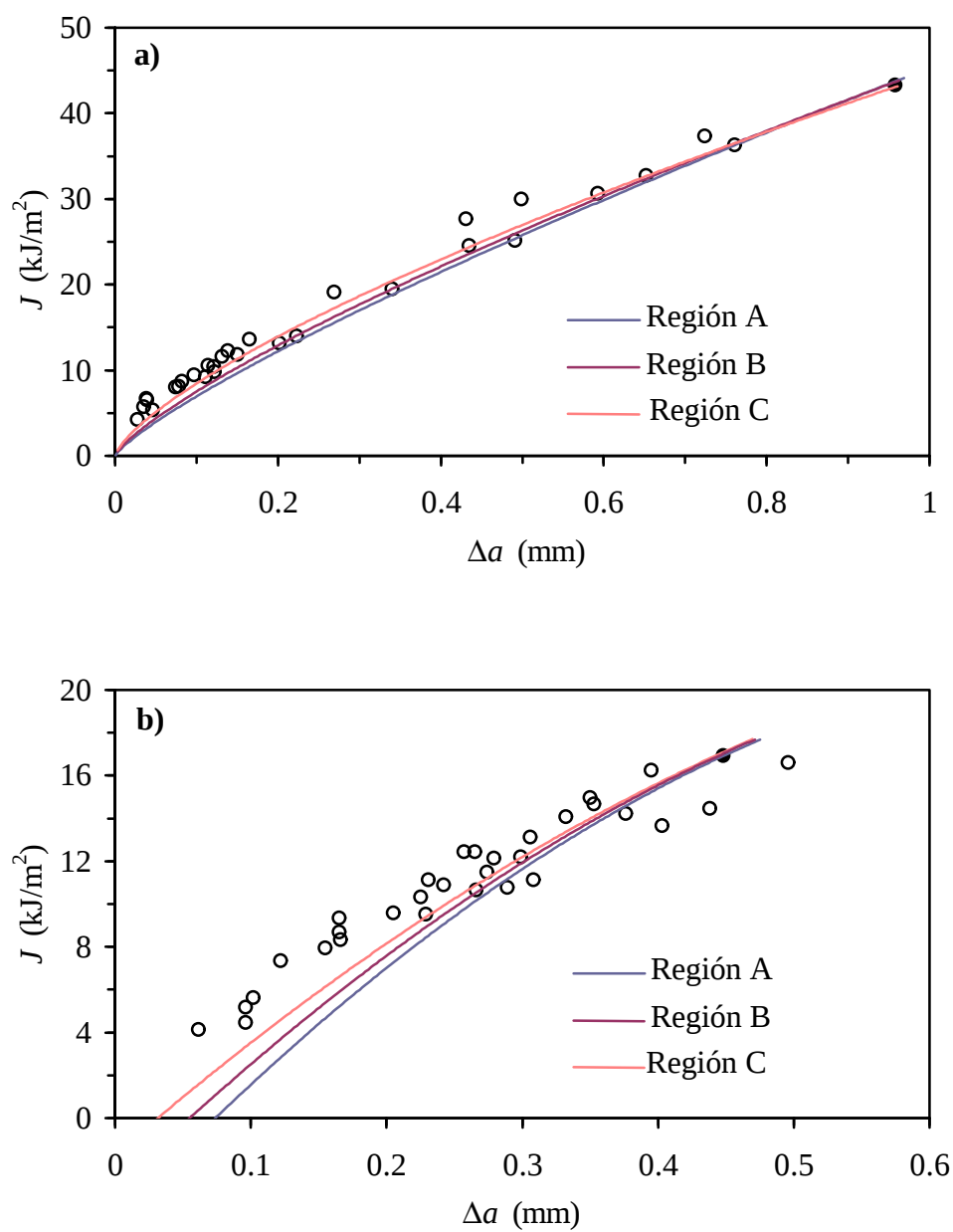


Figura 5.58. Influencia del rango de enromamiento separable sobre la construcción de la curva de resistencia de a) BPP y b) B40H5L.

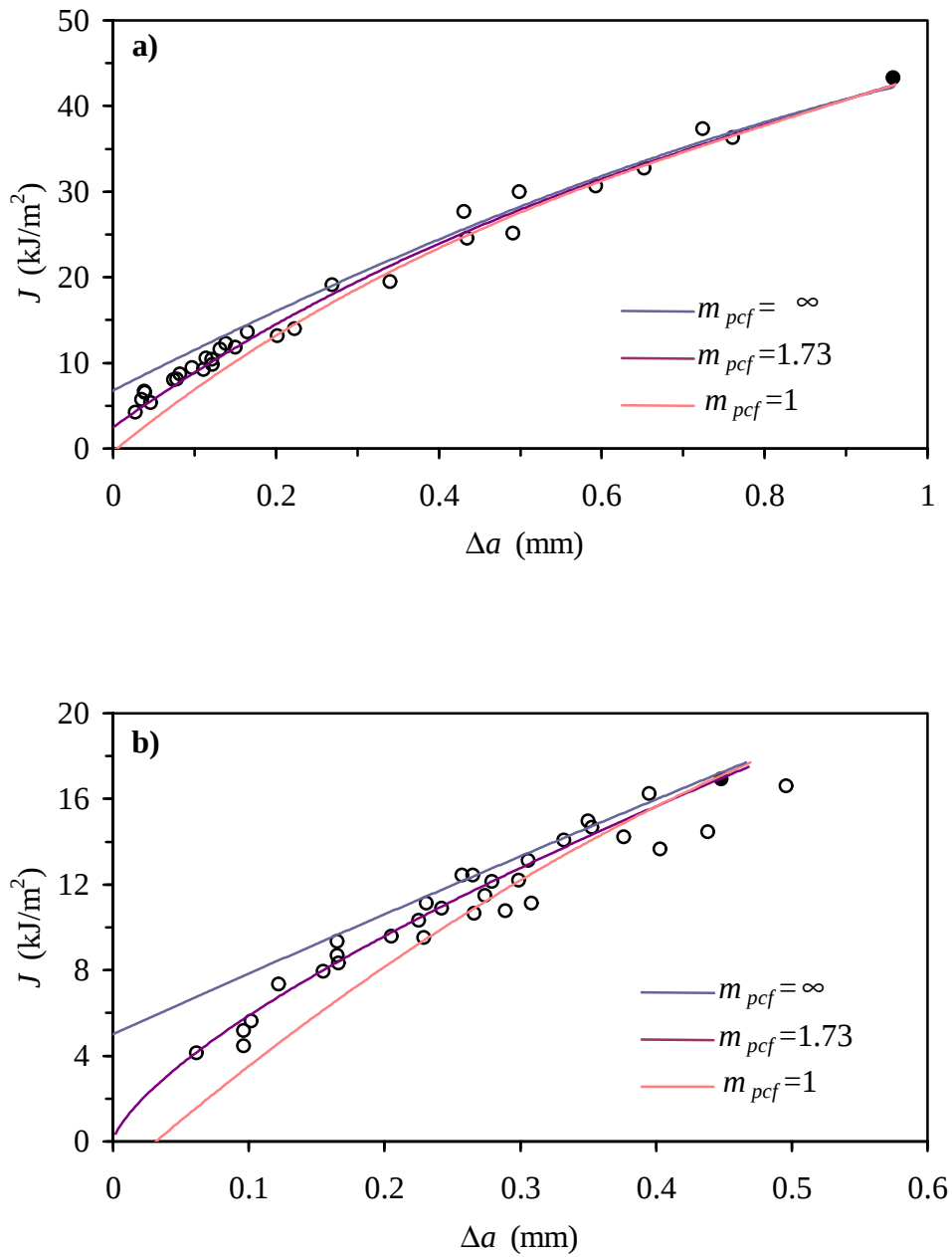


Figura 5.59. Influencia del valor de m_{pcf} sobre la curva de resistencia de a) BPP y b) B40H5L obtenida considerando la región C.

De manera a comprobar que el valor final de incremento de longitud de grieta no influye sobre la curva de resistencia obtenida por el método de normalización, se han construido las curvas de resistencia para tres probetas distintas ensayadas hasta diferentes niveles de deformación (Figuras 5.60 y 5.61). Para ambos materiales, las diferentes curvas J - R no presentan diferencias apreciables, a parte, obviamente, de su extensión. Si la independencia de la curva J - R sobre el valor de Δa_f no es una condición suficiente para demostrar la validez del método, es una condición necesaria. En realidad, la diferencias entre las distintas curvas J - R obtenidas es equivalente a la dispersión entre los puntos obtenidos por el método de múltiple probeta y están asociadas al error experimental y a la posible existencia de defectos entre las diferentes probetas utilizadas.

Se puede concluir que el uso de la ley potencial para describir las variaciones de la carga normalizada permite la construcción de una curva J - R consistente cuando el enromamiento de la punta de la grieta es correctamente introducido. A pesar de estos buenos resultados con la ley potencial, se considera, a continuación, el uso de la función LMN como forma funcional para $H(v_{pl}/W)$.

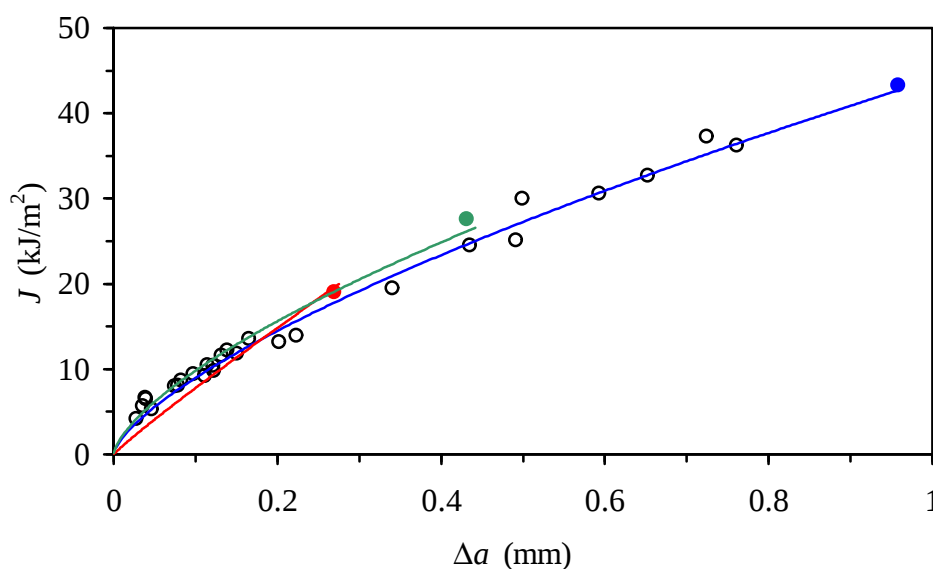


Figura 5.60. Curvas J - R obtenidas por el método de normalización a partir de varias probetas para BPP. Los puntos corresponden a los datos obtenidos por el método de múltiple probeta. Los diferentes colores utilizados relacionan los resultados obtenidos por el método de normalización (curva J - R) y los obtenidos por múltiple probeta (punto J - Δa_f).

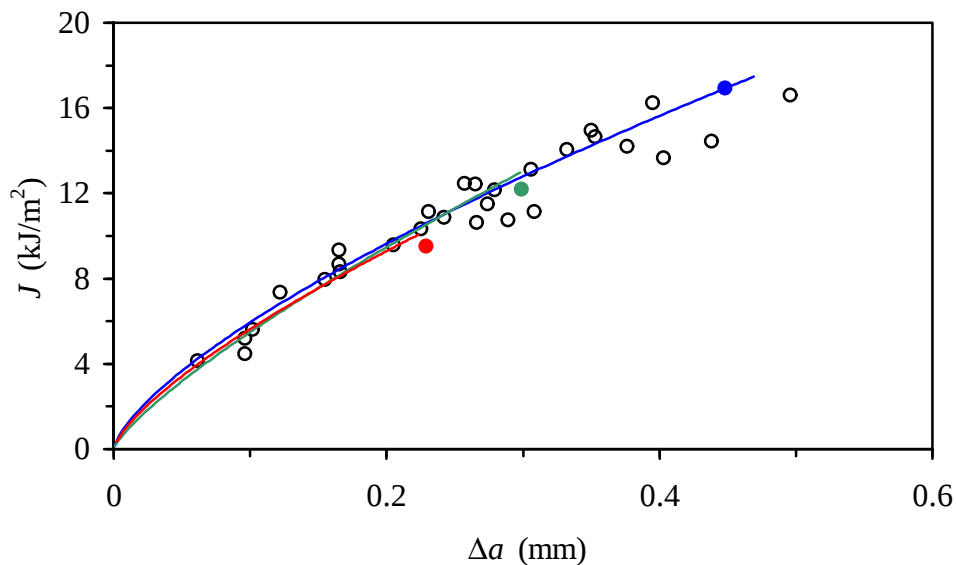


Figura 5.61. Curvas J - R obtenidas por el método de normalización a partir de varias probetas B40H5L. Los puntos corresponden a los datos obtenidos por el método de múltiple probeta.

Utilización de la función LMN:

Considerando que la carga normalizada sigue una ley potencial a bajo desplazamiento plástico y una línea recta para valores altos de v_{pl} , se ha propuesto de utilizar la función LMN, la cual es una función capaz de describir estos dos comportamientos. Varios trabajos [Landes, 1991 y 1993; Grellmann, 1997] reportan que esta forma funcional proporciona mejores resultados que la ley potencial, sobretudo en la región inicial de la curva.

La forma funcional ha sido calibrada mediante el uso de los seis mismos puntos B_i de calibración perteneciendo a la región de enromamiento separable, y del punto A, el cual en este caso, a tenido el mismo peso que cada uno de los puntos B_i . En efecto, se ha observado que con esta forma funcional, el ajuste pasa por el punto final sin que se requiera asignar un mayor peso a este punto. A partir de estos siete puntos, la función LMN se ha calibrado mediante el método de los mínimos cuadrados. La Figura 5.62 representa las variaciones de la carga normalizada con el desplazamiento plástico normalizado y el ajuste por la función LMN para un valor $m_{pcf}=1.73$. Se puede observar que el ajuste en la región de enromamiento separable es mejor que el observado para la utilización de la ley potencial.

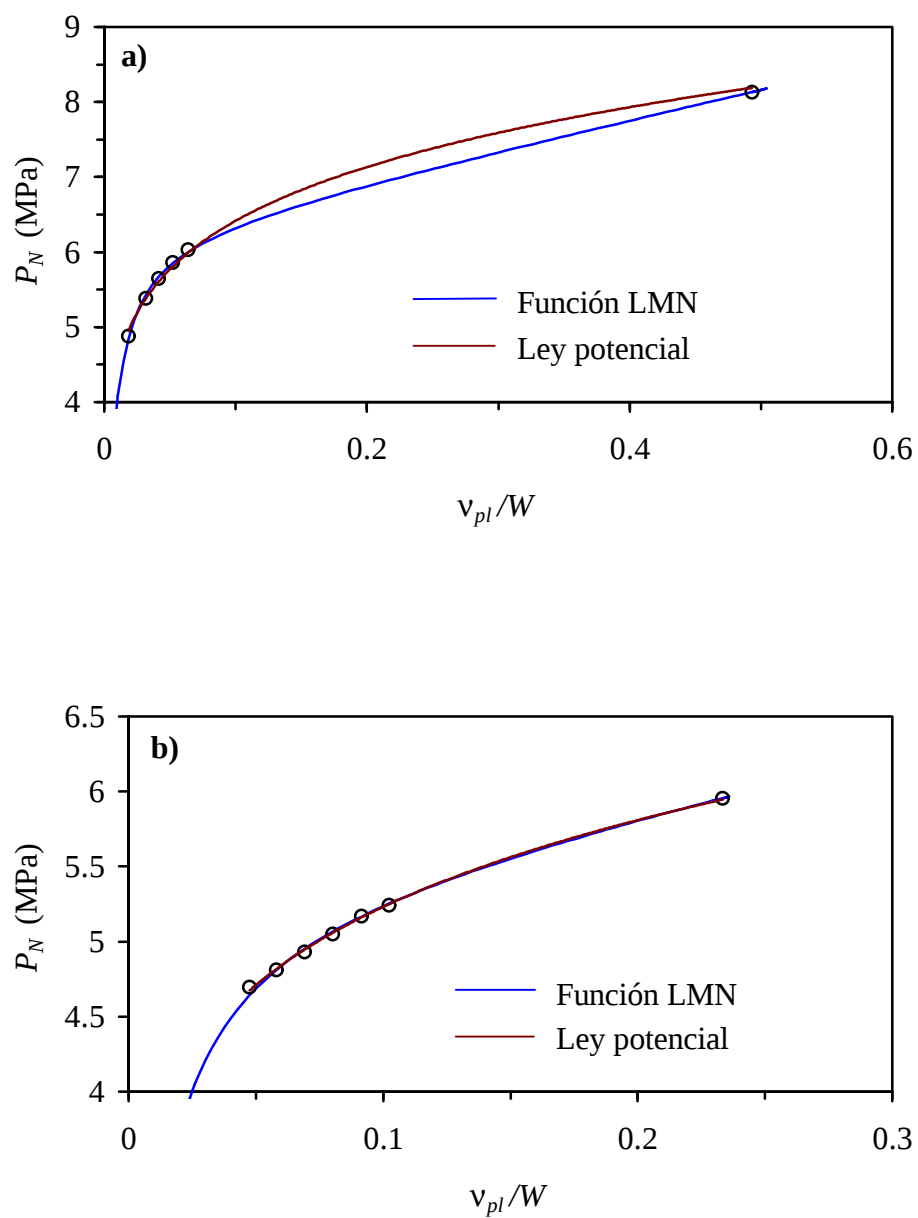


Figura 5.62. Ajuste de las variaciones de la carga normalizada de BPP y B40H5L mediante la función LMN.

En el caso del material cargado, el ajuste por la función LMN es equivalente al ajuste por la ley potencial, cuando la carga es separable ($v_{pl} > v_{plmin}$). Sin embargo, en el caso del material no cargado, el comportamiento de deformación previsto por las dos formas funcionales es muy diferente en la zona de propagación de grieta, aunque ambas funciones coinciden perfectamente en los puntos de calibración. Durante la zona de enromamiento, ambas formas funcionales describen una ley potencial. Sin embargo, para $v_{pl} > v_{plmax}$, la función LMN describe una línea recta y, por lo tanto, un comportamiento diferente del descrito por la ley potencial. Ambas funciones convergen hacia el punto final del ensayo.

De la misma manera que para la ley potencial, se han utilizado las expresiones de las funciones de geometría y de deformación para determinar el valor de a en cada instante, a partir de los valores de P y d del registro de fractura. Las diferencias entre los ajustes de P_N frente a v_{pl}/W con las diferentes formas funcionales se repercutan en las curvas de resistencia correspondientes (Figura 5.63). En el caso del material cargado, la curva J - R obtenida por normalización coincide con la curva de múltiple probeta, independientemente de la forma funcional utilizada. Por otra parte, el uso de la función LMN para describir la función de deformación del BPP resulta en una subestimación del valor de Δa , especialmente en la zona de propagación.

Se puede concluir que el uso de la función LMN, aunque haya dado buenos resultados para el material cargado con 40% de hidróxido de magnesio, no proporciona mejores resultados que el uso de la ley potencial. En este sentido, Bernal *et al.* [1999] reportan que mientras el uso de la función LMN proporciona buenos resultados para materiales amorfos, el comportamiento de deformación de los materiales semi-cristalinos está mejor descrito por una ley potencial. Por lo tanto, a continuación, se utilizará la ley potencial para ajustar las variaciones de la carga normalizada con el desplazamiento plástico normalizado.

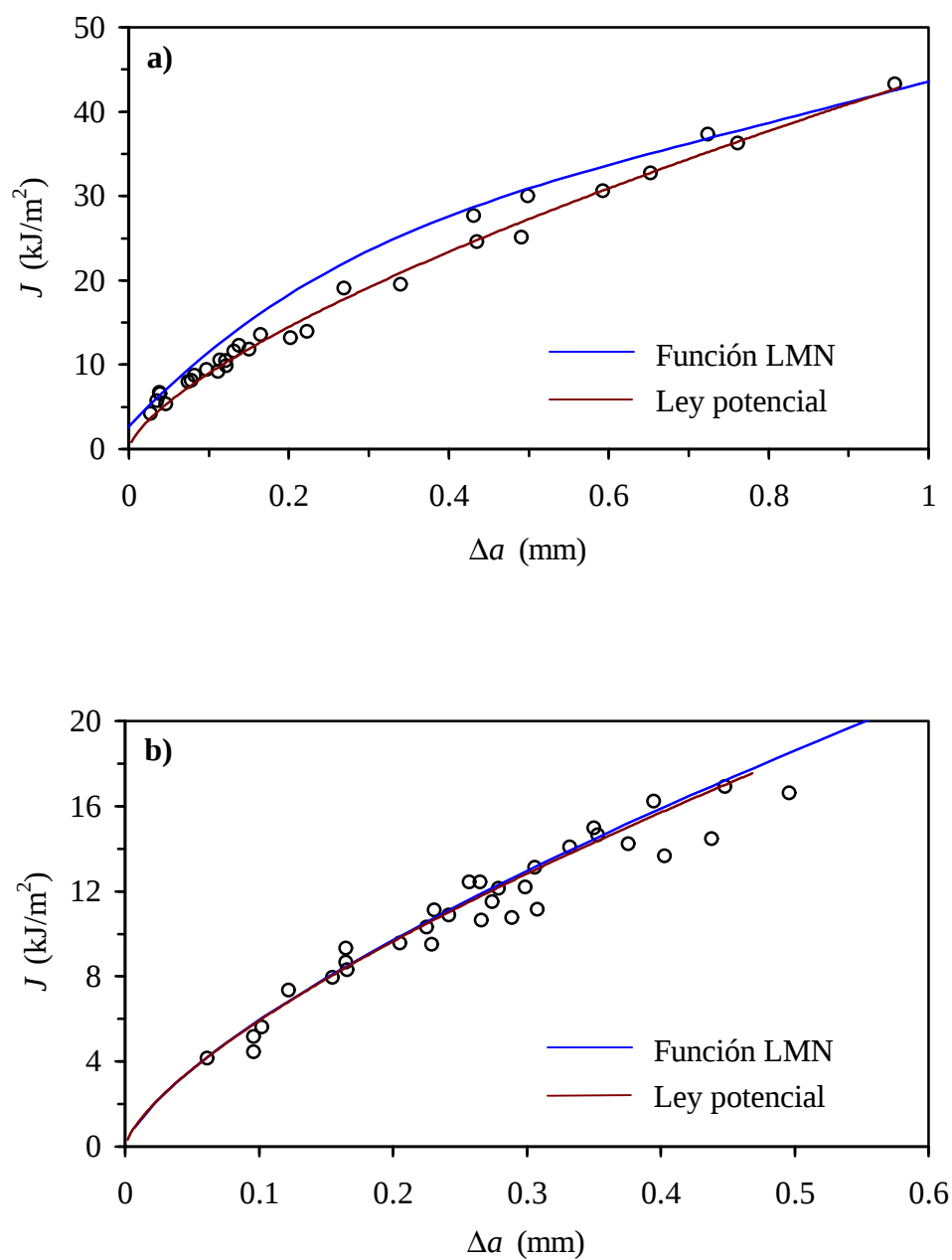


Figura 5.63. Comparación de las curvas J - R de a) BPP y b) B40H5L obtenidas usando la función LMN y la ley potencial. Se utiliza un valor de $m_{pcf}=1.73$.

5.4.2.3. Aplicación del método de normalización a la determinación de las curvas J - R de los materiales estudiados

La determinación de las curvas de resistencia de los materiales compuestos preparados se realiza mediante el método de normalización. Como se ha visto anteriormente, este método no se puede aplicar para los materiales altamente cargados, esto es, a partir de 40% en peso para una matriz de PP homopolímero y a partir de 60% en peso para una matriz de PP copolímero en bloque. Se considera que las condiciones óptimas de aplicación de este método son las siguientes:

- *Puntos de calibración*: 6 puntos de la región de enromamiento separable y el punto final.
- *Forma funcional*: Ley potencial
- *Calibración de la forma funcional*: 6 puntos de la región de enromamiento con peso unitario y el punto final con peso 6.
- *Enromamiento de la punta de la grieta*: Se considera el valor sugerido por Irwin: $m_{pcf}=1.73$.

Además, para cada material, se comprueba que la curva J - R obtenida no depende de la extensión final de propagación de grieta, comparando las curvas obtenidas con dos probetas de valor de Δa_f diferente.

Se recuerda que la curva de resistencia de la matriz homopolimérica no se ha podido determinar debido a la aparición de inestabilidad dúctil. Además de este material, el método de normalización no se ha podido aplicar a cinco materiales más, a saber el copolímero cargado con 60% de Magnifin H5L y el homopolímero cargado con 40% o más de carga mineral sin tratamiento superficial. Como se puede observar en la Figura 5.64, la no-aplicabilidad del método de normalización coincide con la formación de una zona de deformación plástica de radio muy reducido, la cual se traduce, después del ensayo por una zona de emblanquecimiento delgada y que se extiende a lo largo del ligamento.

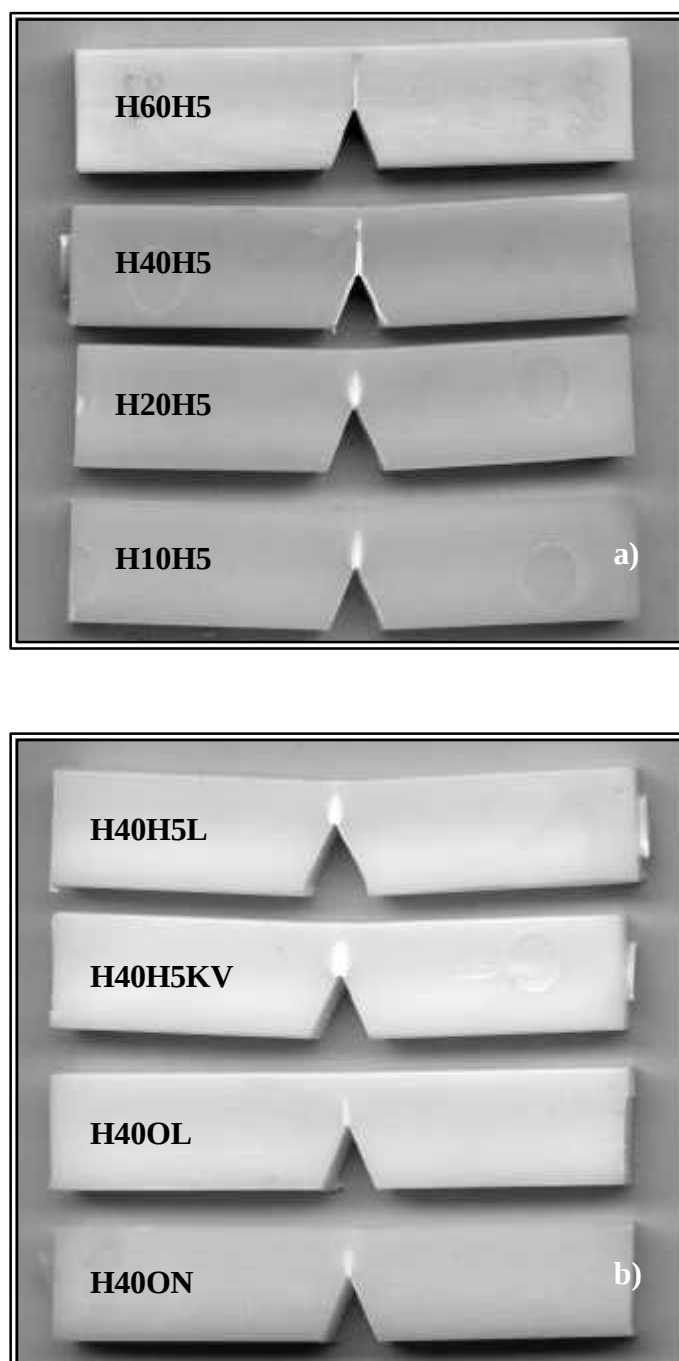


Figura 5.64. Probetas SENB sin afilar ensayadas por flexión por tres puntos. a) Primera serie y b) Segunda serie.

El hecho de que un 40% en peso de carga mineral permite la aplicación del método para una matriz copolimérica y no para una matriz homopolimérica se debe a dos factores: por una parte, la matriz copolimérica se deforma con más facilidad que el PP homopolímero debido a una resistencia mecánica menor. Por otra parte, la carga mineral utilizada para el material copolimérico lleva un tratamiento superficial, el cual limita las interacciones en la interfaz partícula-matriz y, por lo tanto, la restricción de la deformación plástica. Este último fenómeno se puede observar también con los materiales de matriz homopolimérica cargados con partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con tratamiento superficial. Tanto para H40H5L y H40H5KV, la zona de deformación plástica tiene una forma circular, por lo que el método de normalización se puede aplicar.

Las curvas J - R obtenidas para los diferentes materiales para los cuales se puede separar la carga se presentan en las Figura 5.65, Figuras 5.66 y 5.67. Las líneas de enroscamiento determinadas usando la ecuación correspondiente (5.5) también vienen representadas.

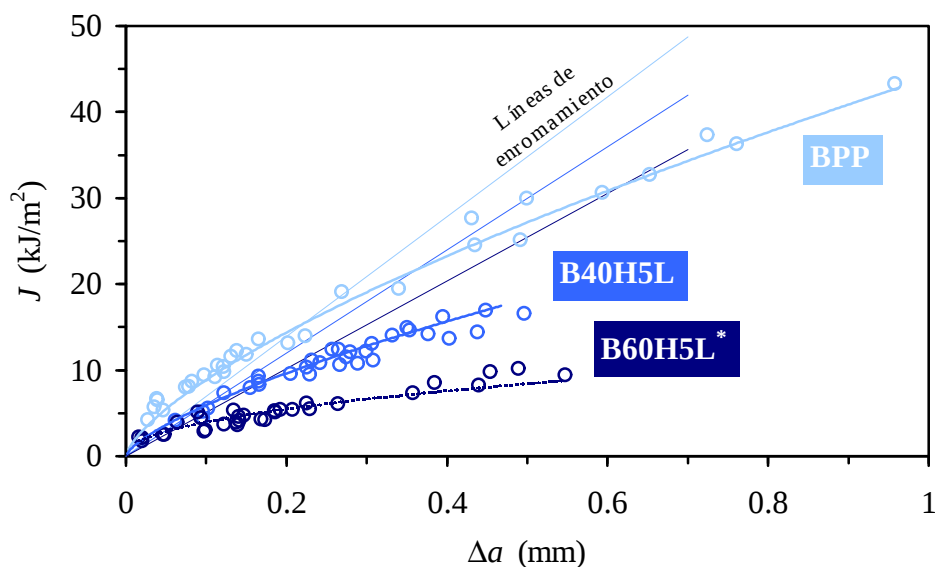


Figura 5.65. Curvas de resistencia J - R de los materiales en base a BPP obtenidas por el método de normalización. Los puntos corresponden a los resultados del método de múltiple probeta. * La curva J - R de B60H5L ha sido obtenida por el ajuste potencial de los datos de múltiple probeta.

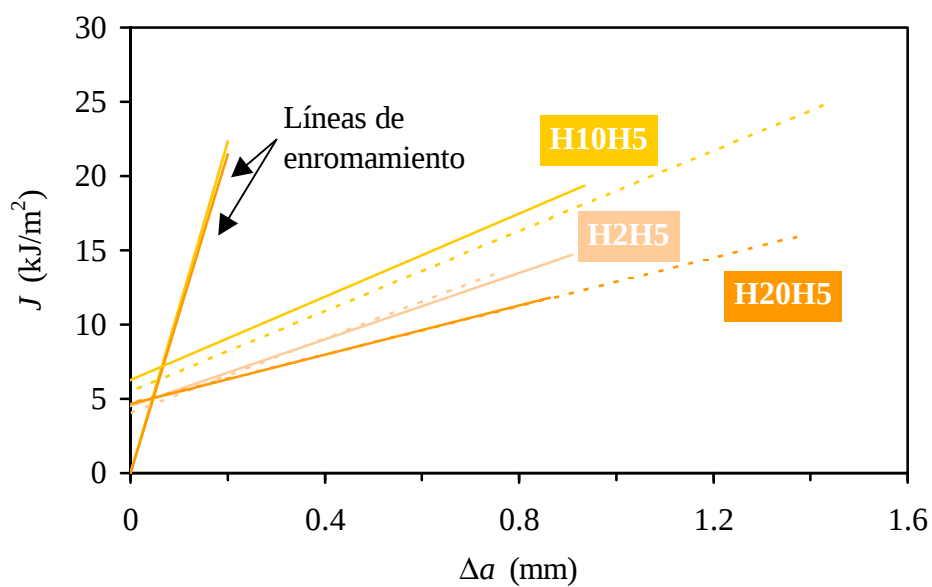


Figura 5.66. Curvas de resistencia J - R de los materiales en base a HPP cargados con H5 obtenidas por el método de normalización.

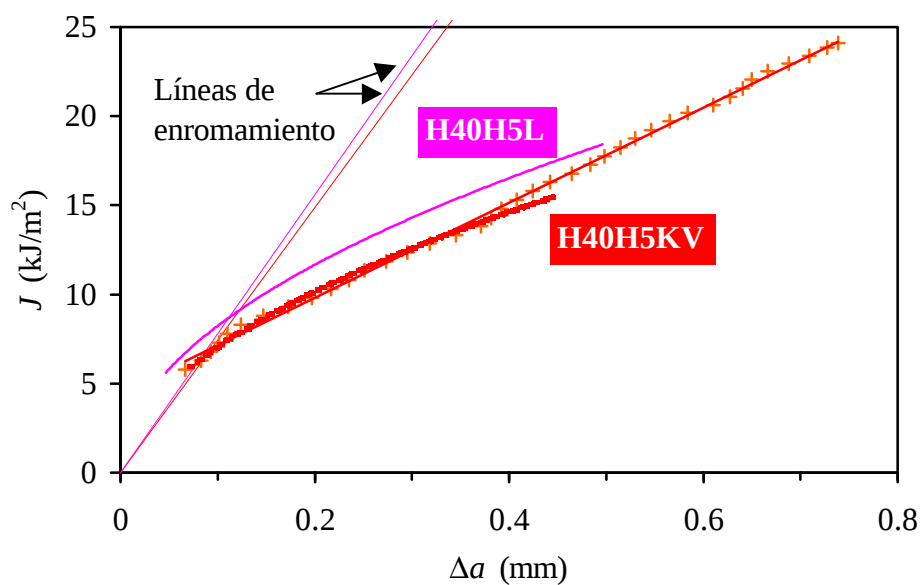


Figura 5.67. Curvas de resistencia J - R de los materiales HPP cargados con H5L y H5KV obtenidas por el método de normalización.

En el caso de B60H5L, al disponer de los resultados del método de múltiple probeta, se ha representado la curva J - R , aunque el método de normalización no se haya podido aplicar. En el caso de los compuestos de PP homopolímero cargado con bajos contenidos de *Magnifin* H5, el enromamiento es muy reducido debido al alto valor de tensión de cedencia uniaxial de la matriz. Debido a ello, la curva J - R obtenida para estos materiales no se ha podido ajustar por una ley potencial, por lo que se ha utilizado un ajuste lineal, de acuerdo con la norma ASTM E813-81 [1981].

Excepto para los materiales a base de PP copolímero, para los cuales estos resultados han sido presentados anteriormente, se han construido, para cada material, dos curvas de resistencia correspondientes a dos ensayos de fractura distintos, llevados hasta diferentes niveles de deformación. Se puede ver que para el rango común de extensión de longitud de grieta, estas dos curvas coinciden correctamente, lo que demuestra la validez del método. En el caso del H10H5 existe una cierta diferencia entre las dos curvas. Sin embargo, la tendencia general de la curva es similar. La diferencia entre las dos curvas se debe a unas diferencias entre las dos probetas y es equivalente a las diferencias entre dos puntos obtenidos por el método de múltiple probeta.

A partir de estas curvas, se determinan los valores críticos de la integral J correspondientes al inicio de la propagación de la grieta. Estos resultados se presentan en el apartado siguiente.

5.4.2.4. Parámetros de fractura y discusión

El valor crítico de la integral J se calcula de tres maneras distintas. Por una parte, siguiendo el procedimiento recomendado por ASTM [1987-a], el valor de J_{IC} se determina como la intersección entre la curva J - R y la línea de enromamiento. El parámetro $J_{0.2}$ definido por la ESIS [1991] es el valor de la integral J_R para una abscisa de $\Delta a=0.2\text{mm}$. En adición a estos dos valores estándares, se ha calculado también el valor de J_{Spb} , a partir del valor límite del desplazamiento plástico de la región de enromamiento separable, v_{plmax} . En efecto, si se ha establecido que la propagación de grieta se inicia en este punto, se puede calcular el valor de la integral J correspondiente a partir del área de la curva P - d hasta este punto.

Por otra parte, de manera a caracterizar la resistencia de los materiales a la propagación de grieta una vez superado el valor crítico de J , se determina la pendiente dJ/da , la cual es equivalente a la cantidad de energía necesaria para que la grieta siga propagándose. También se calcula el valor del módulo de desgarro, T_M , mediante la expresión:

$$T_M = \frac{E}{s_y^2} \frac{dJ}{d\Delta a} \quad (5.7)$$

Se utiliza el valor de la rigidez obtenida en tracción y extrapolado para $v=1\text{mm/min}$. Por otra parte, se ha considerado el valor de la tensión de cendencia en la punta de la grieta, por lo que se ha introducido el factor de restricción plástica, $m_{pcf}=1.73$, propuesto por Irwin.

Este parámetro permite comprobar que la propagación de grieta es estable. Los valores obtenidos vienen compilados en la Tabla 5.32.

Tabla 5.32. Parámetros de fractura para los materiales estudiados.

	J_{IC} (kJ/m ²)	$J_{0.2}$ (kJ/m ²)	J_{Spb} (kJ/m ²)	dJ/da (kJ/m ³)	T_M	$25J_{IC}/s_y$
BPP	15.5	14.4	8.2*	38.5×10^3	34.9	11.18
B40H5L	5.8	9.6	7.8	32.8×10^3	54.8	4.84
B60H5L	3.2	5.5	---**	15.2×10^3	51.1	3.14
H2H5	4.6	6.6	5.8	12.5×10^3	4.9	1.94
H10H5	6.2	8.2	7.2	13.5×10^3	5.6	2.67
H20H5	5.1	6.3	5.3	8.2×10^3	4.9	2.27
H40H5L	8.7	11.7	7.3	23.0×10^3	31.6	5.31
H40H5KV	7.0	9.8	8.3	26.7×10^3	40.6	4.44

* Valor eroneo asociado a la determinación de v_{plmax} .

** No se ha podido determinar v_{plmax} .

Cabe destacar que el valor del módulo de desgarro es, en todos los casos, mayor que 2, por lo que se puede considerar que el proceso de fractura está controlado por la integral J , con la correspondiente estabilidad de la propagación de la grieta. Los compuestos de HPP

cargados con 2, 10 y 20% de *Magnifin* H5 son los más críticos, al haberse obtenido los valores de T_M más bajos. Esto se debe esencialmente a la alta resistencia a la cedencia de estos materiales.

La evolución del valor crítico de la integral J es similar, independientemente del criterio considerado. En la mayoría de los casos, el parámetro J_{IC} es más conservador que el $J_{0.2}$, indicando que el hecho de considerar que no hay propagación de grieta por debajo de 200 μm es muy optimista. El valor de J_{Spb} sigue una tendencia similar al valor de J_{IC} . En realidad, si los diferentes ajustes realizados durante la aplicación del método de normalización hubieran sido perfectos, los dos valores deberían ser iguales. En este sentido, la notable diferencia entre los valores de J_{IC} y J_{Spb} para el BPP parece indicar una subestimación del límite superior de la región de enromamiento separable. En realidad, el hecho de que, para este material, las variaciones de la longitud de grieta debido al enromamiento y a la propagación de grieta sean de magnitud similar implica un cierto error al determinarse v_{plmax} pero también al identificar el punto de intersección de ambas curvas. Esto puede implicar también que el mal resultado obtenido con la función LMN sea debido a esta inexactitud en la determinación del valor de v_{plmax} . Se puede decir, por lo tanto, que el uso de la función LMN requiere, además de la adecuada cuantificación del enromamiento de la punta de la grieta, una buena precisión en la determinación del rango de enromamiento separable. Por el contrario, el uso de la ley potencial resulta, como se ha visto, en una curva J - R coincidente con los datos de múltiple probeta, incluso para un rango de enromamiento separable muy subestimado.

El valor de J_{IC} del copolímero sin cargar es coherente con los valores reportados en los diferentes trabajos publicados. Así, Hashemi y Williams [1986-a] reportan un valor de $J_{IC}=15.5 \text{ kJ/m}^2$ para un polipropileno copolímero en condiciones de deformación plana. Sin embargo, este material es el único que no cumple las condiciones geométricas de condiciones de deformación plana:

$$B, b, D \geq \frac{25J_{IC}}{s_y} \quad (5.8)$$

por lo que no se puede considerar este parámetro como característico del material.

En el caso de los materiales a base de PP homopolímero, un aumento de 2% hasta 10% en peso se traduce en un aumento del valor de J_{IC} . Por encima de 10%, el valor de J_{IC}

disminuye con la concentración de carga. Asimismo, el valor de la resistencia a la fracture de H20H5 es equivalente a la resistencia de H2H5. Vu-Khanh *et al.* [1985] reportan que el valor de J_{IC} del polipropileno aumenta al añadir hasta un 3% en peso de mica, debido a la micro-ductilidad inducida por las partículas. Entre 3 y 10% de mica, el valor crítico de la integral J no se ve afectado por el aumento de carga mineral. A partir de 10% en peso, el valor de J_{IC} empieza a disminuir rápidamente con la concentración de partículas. Los autores destacan que esta reducción en el valor de J_{IC} se debe a la reducción de la fracción de matriz dentro del material, siendo esta fase la que se opone a la propagación de grieta. En el caso del hidróxido de magnesio, al haberse observado una cierta actividad de nucleación de la carga, se puede explicar el aumento de la resistencia al inicio de la propagación por la mayor cristalinidad del material al añadirse un 10% de carga. Se puede notar, además, que la resistencia a la propagación de grieta una vez superado J_{IC} evoluciona de una manera similar a la resistencia al inicio de la propagación.

La reducción del valor crítico de la integral J se observa también para los materiales preparados a base de PP copolímero. Sin embargo, en este caso, el valor del módulo de desgarro aumenta con el contenido de carga mineral. Esto se debe en gran parte, a la contribución del despegue de la interfaz partícula-matriz como proceso disipativo de energía. Por otra parte, las partículas también restringen el flujo plástico de la matriz.

La utilización de una carga mineral con un tratamiento superficial de tipo lubricante resulta en una mayor resistencia a la fractura, tanto del punto de vista de la resistencia al inicio de la propagación como del punto de vista de la propagación propiamente dicha. Esto se puede explicar por una menor inmovilización de la matriz en la superficie de las partículas y a un despegue más fácil de la interfaz. Además, se ha reportado una mejora de la resistencia a la fractura debida a la presencia de la fase β de la matriz [Raab, 1998] y se ha sugerido que esta mayor resistencia a la fractura es una propiedad inherente de la fase β y no se debe a la transformación de fase α - β durante la deformación.

Los mecanismos de deformación y de fractura a baja velocidad de deformación se estudian en el siguiente apartado, así como la influencia de las diferentes cargas minerales sobre dichos mecanismos.

5.4.3. Estudio fractográfico

En el presente apartado, se completa el estudio de la fractura de los materiales preparados mediante la observación por microscopia electrónica de barrido de las superficies de fractura. Asimismo, se discuten los posibles mecanismos de deformación y de fractura a partir de las características morfológicas observadas.

5.4.3.1. Comportamiento a baja velocidad de deformación

A continuación, se discuten los mecanismos de deformación de los compuestos PP- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y PP- $\text{Al}(\text{OH})_3$ a baja velocidad de deformación mediante la observación de las superficies de fractura de unas probetas SENB ensayadas a temperatura ambiente y con una velocidad de 1 mm/min. Si bien la configuración del ensayo y el estado tensional de las probetas es diferente de lo que se podría observar para probetas ensayadas en tracción, se puede considerar que los mecanismos de deformación plástica son similares, así como la influencia que pueden tener las partículas rígidas sobre ellos.

Influencia del contenido de carga mineral:

En los materiales compuestos partículas-polipropileno, existen varios mecanismos de deformación plástica, siendo los más frecuentes la cedencia por bandas de cizalladura y el despegue de la interfaz partícula-matriz, el cual genera cavidades que crecen y se deforman por flujo plástico.

Para el PP copolímero sin cargar, la nucleación de cavidades está limitada a las regiones más débiles del material, estas son las regiones intercristalinas y las eventuales impurezas presentes en la matriz. Los ligamentos de matriz polimérica así formados entre cada cavidad se estiran por flujo plástico, desgarrándose progresivamente hasta rotura. La propagación de la grieta se realiza a través de la rotura sucesiva de estos ligamentos desgarrados. En la Figura 5.68, los ligamentos rotos aparecen como unas fibrillas o crestas en la superficie de fractura del PP copolímero sin cargar.

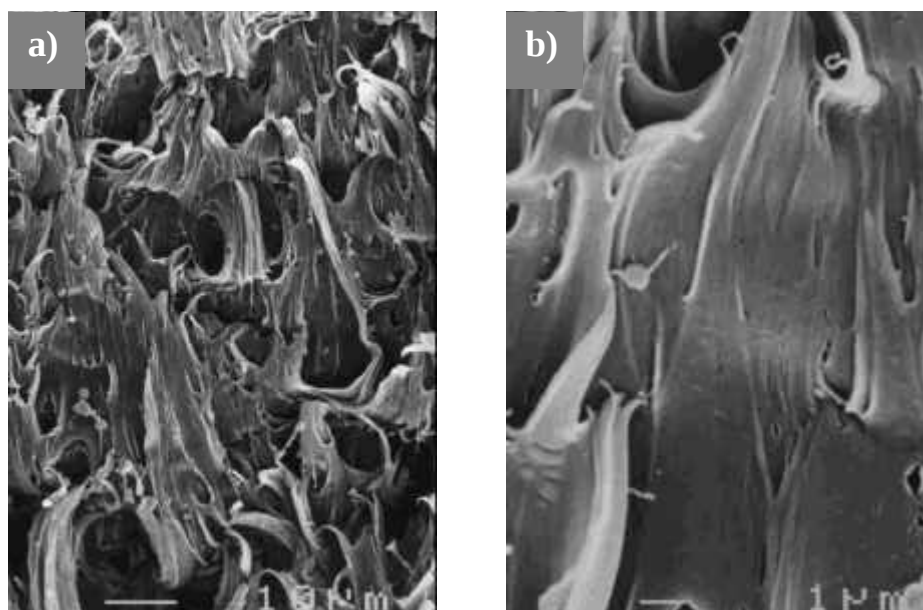


Figura 5.68. Superficie de fractura por flexión por tres puntos (1 mm/min) del PP copolímero en bloque sin cargar. a) Vista general (x 700) y b) Detalle del flujo plástico (x 5000).

En el caso de materiales cargados con partículas, las zonas de máxima debilidad del material se hallan en la interfaz partícula-matriz, por lo que cada partícula es un núcleo de la cavitación. A medida que aumenta el contenido de carga mineral en la matriz, la cantidad de núcleos de microvacíos aumenta y la contribución del despegue de la interfaz a la deformación plástica se hace más importante. Por otra parte, la presencia de la carga mineral restringe el flujo plástico de la matriz. Esto resulta en una modificación progresiva de la morfología de la superficie de fractura como puede apreciarse en las Figuras 5.69 y 5.70 para el compuesto de BPP cargado con 40 y 60% en peso de *Magnifin* H5L, respectivamente. El aumento de cantidad de fase mineral se traduce en un aumento de las fibrillas de la superficie de fractura. Paralelamente, el grado de deformación de las fibrillas se ve reducido por la mayor concentración de carga mineral.

En base a estas observaciones, se puede explicar la reducción de la resistencia al inicio de la propagación de la grieta por el aumento del número de zonas de nucleación de las micro-cavidades y la reducción progresiva del valor de la tensión de cendencia.

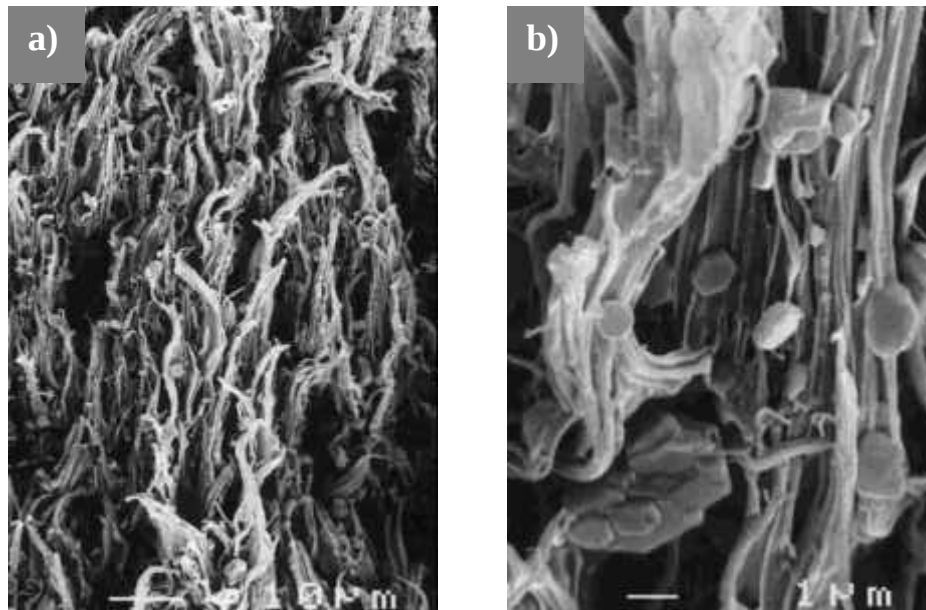


Figura 5.69. Superficie de fractura por flexión por tres puntos (1 mm/min) del compuesto B40H5L. a) Vista general (x 700) y b) Detalle (x 5000).

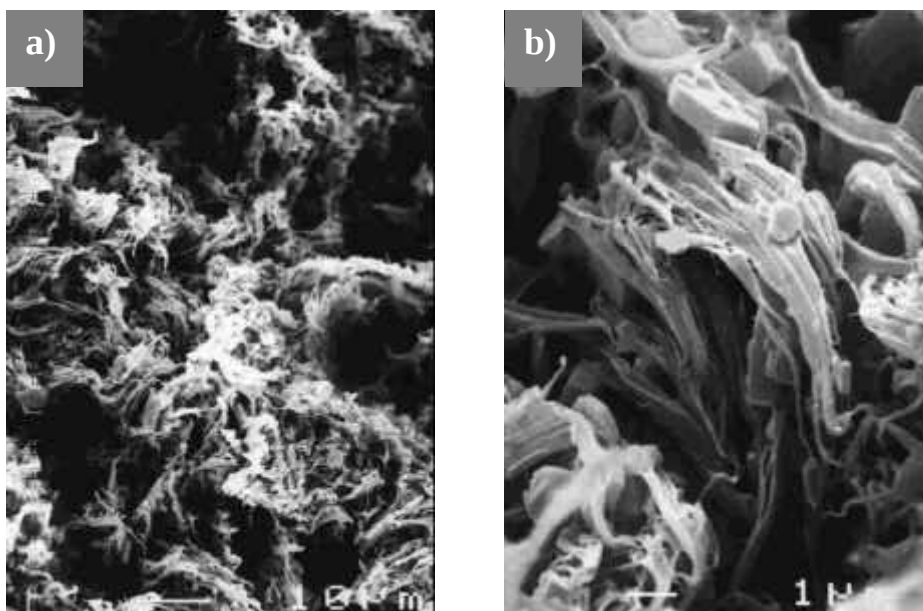


Figura 5.70. Superficie de fractura por flexión por tres puntos (1 mm/min) del compuesto B60H5L. a) Vista general (x 700) y b) Detalle (x 5000).

Un caso particular es el de la matriz homopolimérica de polipropileno. En efecto, la inestabilidad dúctil que ha sido reportada durante los ensayos de fractura se traduce, sobre la superficie de fractura, por una región inicial de alta deformación plástica, seguida por una región de propagación catastrófica de la grieta. Asimismo, se puede observar la falta de material en el centro de la probeta debida a la importante cristalinidad del polipropileno. En las Figuras 5.71 y 5.72, se muestran los detalles de ambas zonas. Se puede ver que la región inicial de deformación plástica se caracteriza por un flujo plástico extensivo, lo que se traduce por unas crestas largas y anchas en esta zona.

Por su parte, la zona de propagación catastrófica presenta un patrón de deformación quasi-frágil.

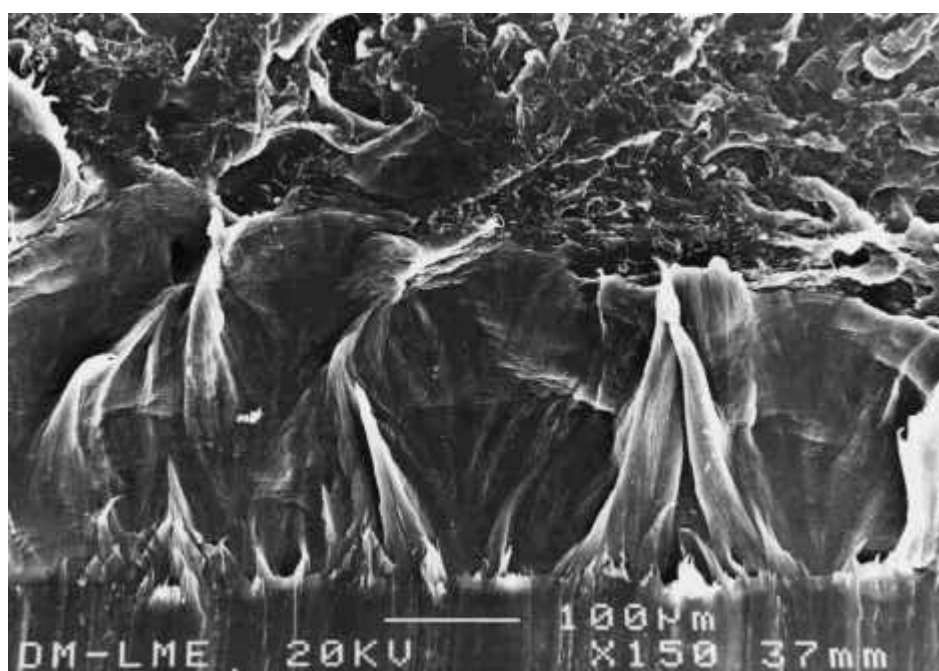


Figura 5.71. Detalle de la zona de desgarro en la superficie de fractura de HPP (x150) (1mm/min).

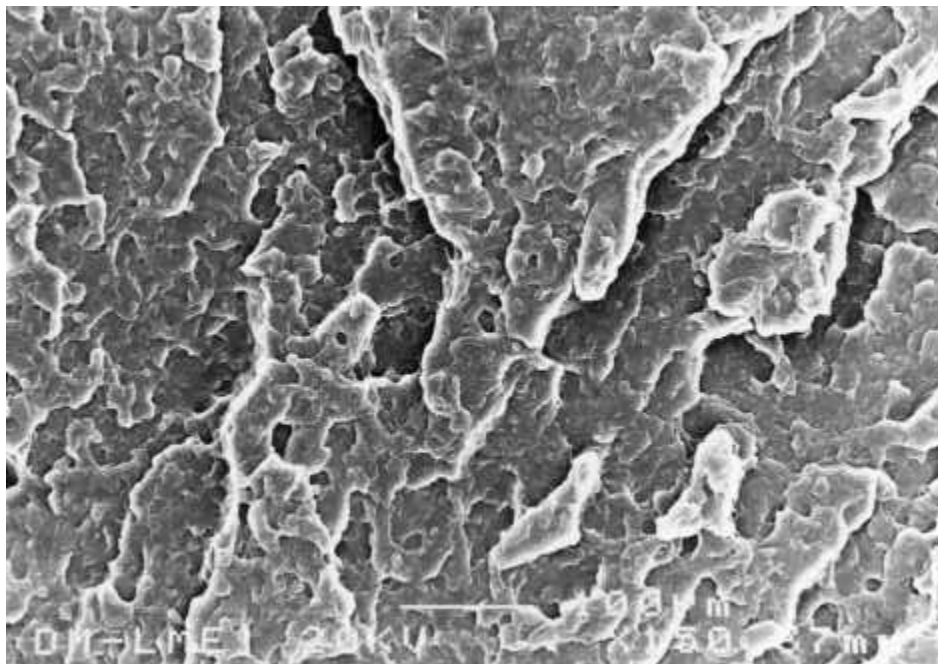


Figura 5.72. Detalle de la zona de propagación inestable en la superficie de fractura de HPP ($\times 150$) (1 mm/min).

Como se ha visto durante los ensayos de fractura a baja velocidad de deformación, la incorporación de carga mineral, incluso en baja cantidad (2% en peso), permite limitar esta inestabilidad dúctil. Esto se debe principalmente a un proceso de cristalización más rápido, asociado a la presencia de núcleos heterogéneos. De esta manera, se limita la formación de microvacíos en el centro de la probeta.

Como se ha observado durante la determinación de las curvas J - R de resistencia y también durante los ensayos de tracción, la influencia del tratamiento superficial sobre el comportamiento a la fractura a baja velocidad es notable. La Figura 5.73 presenta la superficie de fractura de los compuestos de polipropileno homopolímero cargados con 40% de hidróxido de magnesio *Magnifn* H5, H5L y H5KV. El número de crestas, o de fibrillas, es equivalente para los tres materiales compuestos, al ser idéntico el contenido de partículas, es decir, de núcleos del proceso de cavitación. Sin embargo, se puede observar que la longitud de las crestas es mayor en el caso de los materiales obtenidos con cargas con tratamiento superficial lubricante. Esto se debe a la menor interacción entre partícula y matriz.

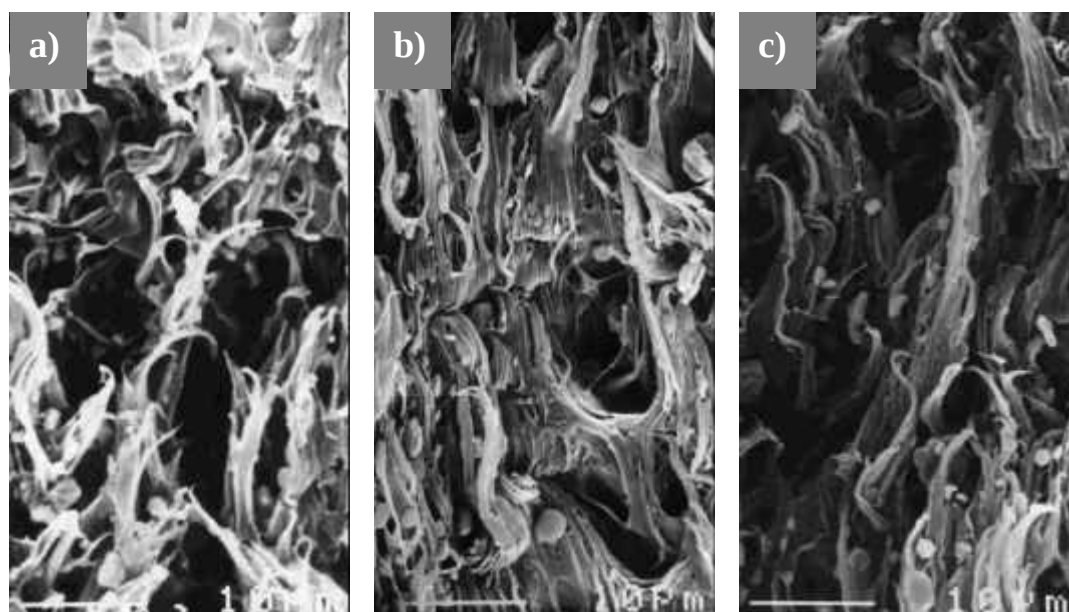


Figura 5.73. Superficie de fractura de los compuestos de HPP cargados con 40% de a) H5; b) H5L y c) H5KV. (x 1400). Velocidad de ensayo: 1mm/min.

5.4.3.2. Comportamiento a alta velocidad de deformación

Debido al carácter visco-elástico de los materiales compuestos a base polimérica, el comportamiento a la fractura a alta velocidad es totalmente diferente del observado a baja velocidad de deformación. Los patrones de deformación plástica no corresponden a los micromecanismos observados a baja velocidad. En la Figura 5.74, se presenta la superficie de fractura del polipropileno homopolímero sin cargar, ensayado a temperatura ambiente y con una velocidad del impactor de 0.96 m/s. La apariencia de la superficie de fractura obtenida mediante impacto es similar a la observada en la zona alejada del inicio de propagación de la grieta para probetas de HPP ensayadas a baja velocidad de deformación. La superficie de fractura es característica de un comportamiento frágil, con una propagación de la grieta a través de las zonas interesferulíticas del polipropileno. Asimismo, se puede ver en la Figura 5.75 que el relieve de la superficie de fractura se ve más marcado cerca de la raíz de la entalla, indicando una mayor resistencia a la propagación de grieta en esta zona.

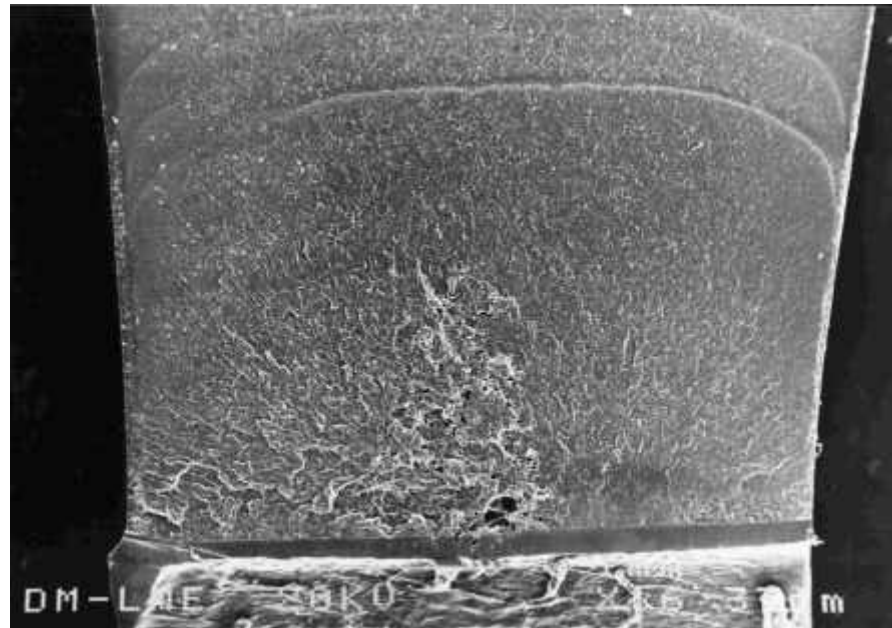


Figura 5.74. Superficie de fractura del polipropileno homopolímero en condiciones de impacto (1m/s y temperatura ambiente). Vista general (x16).

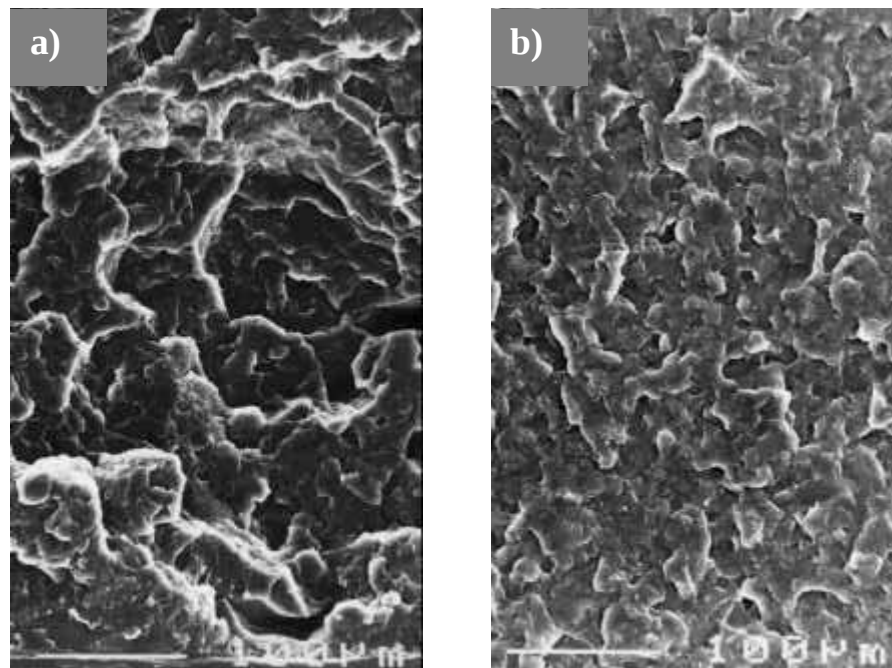


Figura 5.75. Fractura de superficie del polipropileno homopolímero en condiciones de impacto (1m/s y temperatura ambiente). Detalles de a) la zona de inicio y b) la zona central (x150).

Además, se ha podido observar que, en la región cerca de la raíz de la entalla, el desgarro de las regiones inter-esferulíticas contribuye a la mayor deformación plástica (ver Figura 5.76).

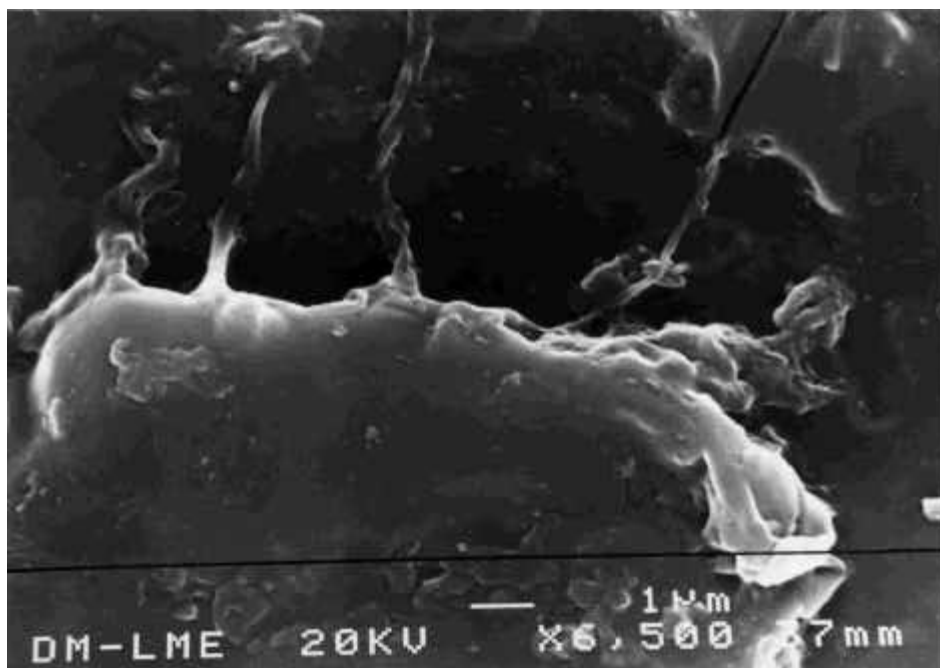


Figura 5.76. Superficie de fractura del HPP. Detalle del desgarro interesferulítico en la zona inicial de propagación de grieta (x6.500) (1m/s).

La incorporación de partículas rígidas en el seno de la matriz polimérica implica una modificación importante de los mecanismos de deformación y fractura. Las Figuras 5.77 y 5.78 presentan las superficies de fractura de los materiales cargados con 40% de hidróxido de magnesio (H5, H5L y H5KV). La zona correspondiente al inicio de la propagación de grieta se caracteriza por una importante deformación plástica de la matriz polimérica en la interfaz partícula-matriz, asociada con el despegue de la interfaz. El proceso de cavitación que sigue el despegue de la interfaz se ve todavía más pronunciado para los grados con tratamiento superficial lubricante, debido a la mayor resistencia mecánica de la matriz. Esta mayor deformación plástica explica la mayor resistencia a la fractura de estos compuestos, como ha sido reportado en el Apartado 5.4.1, para el valor de G_{IC} .

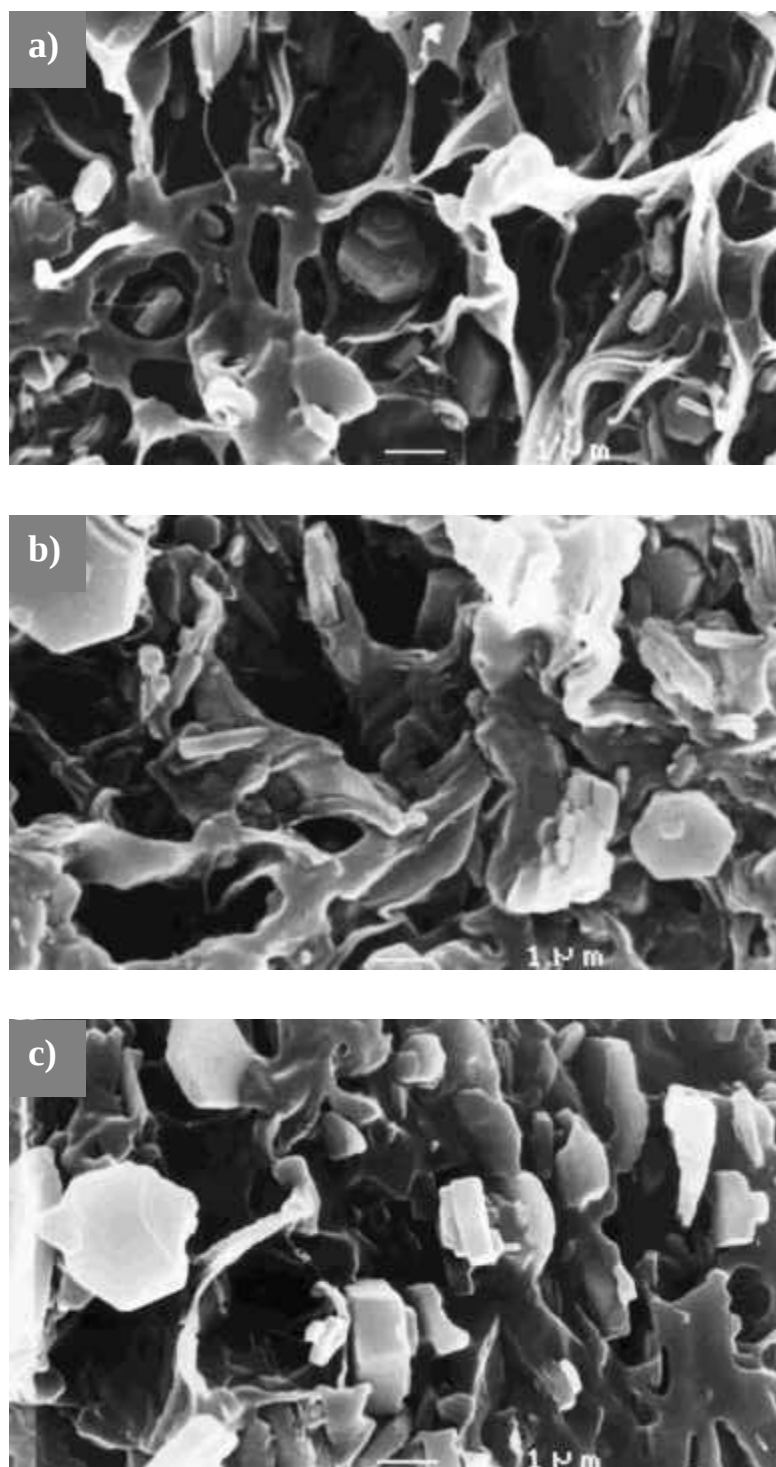


Figura 5.77. Superficies de fractura a alta velocidad de la matriz de polipropileno homopolímero cargada con 40% de a) H5, b) H5L y c) H5KV. (x7500). Zona inicial.

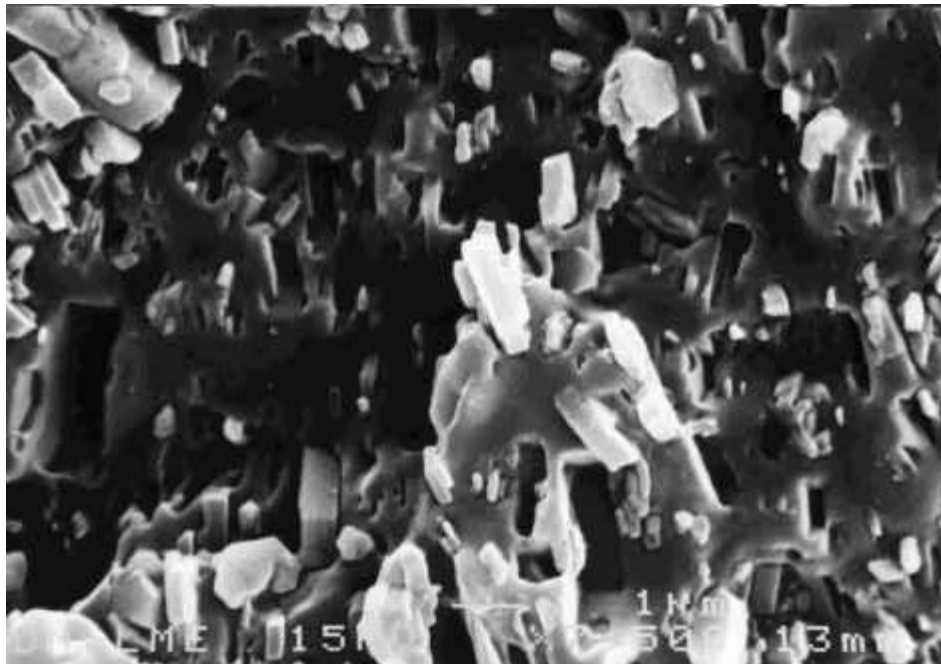


Figura 5.78. Superficie de fractura de H40H5KV obtenida a alta velocidad de deformación. Zona alejada al inicio de la propagación. (x7500).

Por otra parte, a mayor distancia de la zona de inicio de la propagación, no se puede observar el flujo plástico de la matriz, siendo el despegue de la interfaz partícula-matriz la única contribución a la deformación plástica.

