

TESIS DOCTORAL

**EFFECTOS DE LA INCORPORACIÓN DE
POLIETILENTEREFTALATO SOBRE LA ESTRUCTURA Y
PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES
COMPUESTOS POLIPROPILENO-VIDRIO**

DAVID ARENCÓN OSUNA

2002



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA

Departament de Ciència dels Materials
i Enginyeria Metal·lúrgica



Centre Català del
Plàstic

TESIS DOCTORAL

**EFFECTOS DE LA INCORPORACIÓN DE
POLIETILENTEREFTALATO SOBRE LA ESTRUCTURA Y
PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES
COMPUESTOS POLIPROPILENO-VIDRIO**

Memoria presentada por:

DAVID ARENCÓN OSUNA

Para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Director:

JOSÉ IGNACIO VELASCO PERERO

Profesor Titular de la
Universitat Politècnica de Catalunya

Terrassa, diciembre de 2002

Agradecimientos

Al Profesor José Ignacio Velasco Perero, director de esta tesis, por su guía, consejos y enseñanzas así como por la confianza depositada en mí durante estos años de estrecha colaboración.

Al Director del Centre Català del Plàstic, el Prof. Antonio Martínez Benasat, por permitirme la libre disposición de los equipos e instalaciones del CCP. Asimismo, agradecer a Antonio Gordillo, Miguel Ángel Sánchez, Orlando Santana y M^a Lluïsa Maspoch, responsables de las diferentes áreas del CCP, su apoyo y colaboración.

A mis compañeros de doctorado, con los que he compartido horas de trabajo y de charlas, ayudándome en numerosas ocasiones. Muchas gracias Abdenour, Filipa, Haritz, José, Johan, Cristian, Jesús, Omar, y tantos otros. En especial, mi agradecimiento a mi compañero Cédric.

A otros compañeros del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la UPC; Montse Marsal y José María Manero de Microscopía, y en especial a Ricard Segura, por su contagioso buen humor.

A los profesores José Antonio de Saja y Miguel Ángel Rodríguez, por acogerme durante mi estancia en el Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid. Asimismo, a los compañeros con los que compartí horas de trabajo, José Luis, Luis Orlando, David y Blanca.

Este trabajo no hubiese sido posible sin la concesión de una beca FPI de la CIRIT (Generalitat de Catalunya). También quiero agradecer a las empresas Repsol Química, Eastman Chemical, Catalana de Polímers, Sovitec Ibérica, Dow Corning y Witco el suministro de los materiales del estudio.

Difícil resumir mis agradecimientos a mis amigos, he disfrutado grandes momentos y son muy importantes para mí. A mis amigos de Reus: Pachi, Mon, Santi, Augusto. A mis amigos de Tarragona: Chema, Espi, Jordi, Ricard.

Gracias a Marta, por haber sacrificado no sé cuantos fines de semana, haber tenido una paciencia infinita y apoyarme en todo momento fuese cual fuese mi estado de ánimo. Tenías razón, cada día faltaba uno menos!

A toda mi familia. A mi abuela, que seguro que me estará viendo. A mi hermano, por estar siempre ahí. A mis padres, por todo lo que soy, gracias por vuestro esfuerzo y vuestros ánimos en los momentos más difíciles.

RESUMEN

Con esta investigación hemos pretendido ahondar y contribuir al conocimiento de las relaciones existentes entre la microestructura, las propiedades y las condiciones del procesado de los materiales compuestos polipropileno-vidrio. El propósito original fue el de actuar sobre la interfase, al ser ésta una región del material de relevante importancia por su influencia sobre las propiedades mecánicas del material compuesto.

Ello nos llevó a planificar, preparar y caracterizar una amplia gama de compuestos con un porcentaje constante de vidrio (en forma de microesferas), eligiéndose un 26% en volumen para maximizar la importancia de la interfase. Para modificar el grado de adhesión entre las fases se actuó por dos vías: por un lado se incorporó un copolímero polipropileno-co-anhídrido maleico (MAPP) y/o polietilentereftalato (PET), y por otro lado se aplicaron como promotores de la adhesión tratamientos superficiales basados en silanos organofuncionales sobre las microesferas de vidrio.

La composición se llevó a cabo mediante un equipo de extrusión de doble husillo corrotatorio, que garantiza una óptima dispersión de las fases constituyentes del compuesto. Para la caracterización se moldearon probetas por inyección con varias geometrías. Los materiales preparados se caracterizaron inicialmente por su densidad, concentración de vidrio e índice de fluidez, principalmente.

Primeramente, se estudiaron las mezclas sin vidrio PP/PET y PP/MAPP/PET. Su morfología de fases fue analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). Su estructura se estudia mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía Raman y difracción de rayos X (WAXD). La acción compatibilizante del MAPP en esta mezcla se puso de manifiesto por la reducción de tamaños de la fase dispersa de PET, diferencias en su estructura cristalina, así como en el espectro Raman del polipropileno.

El comportamiento de cristalización se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), pudiéndose observar una marcada acción nucleante debida a la presencia de PET, así como ligeros cambios en la cristalinidad. En las muestras no cargadas pudo medirse el tamaño medio esferulítico del polipropileno mediante microscopía óptica de luz polarizada.

Por otro lado, se analizaron las orientaciones de la fase cristalina (α) del PP en los distintos compuestos inyectados, a través de medidas realizadas mediante WAXD. Esta técnica proporcionó además valores de porcentaje de cristalinidad, así como de la fracción de fase β .

El análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA) proporcionó información acerca de la temperatura de transición vítrea (T_g) del polipropileno así como de una relajación denominada α' . Mientras que no se observaron diferencias significativas en la T_g , la distinta composición de los materiales hizo variar de manera importante la relajación α' , lo cual se relacionó con variaciones en las interfases cristalinas. Las variaciones observadas, igualmente, en los valores del factor de pérdidas viscoelásticas ($\tan \delta$) se asociaron a diferencias en rigidez y grado de adhesión interfacial.

La caracterización mecánica, llevada a cabo mediante ensayos de tracción, permitió obtener valores del módulo de Young, resistencia máxima y alargamiento a rotura. Las diferencias encontradas pusieron de manifiesto el diferente grado de adhesión interfacial desarrollado. Estos resultados se complementaron con observaciones por SEM, que permitieron apreciar, además de la adhesión, una tendencia destacable del PET a encapsular a las microesferas de vidrio.

Para caracterizar el comportamiento a fractura se tuvieron que aplicar varios conceptos. Los compuestos con una fuerte adhesión matriz-carga presentaron una rotura frágil, por lo que fueron analizados mediante ensayos específicos de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal. Por su parte, la fractura de los materiales con baja adhesión se caracterizó a través de la integral J.

La última parte de esta tesis ha pretendido verificar la aplicabilidad del concepto del Trabajo Esencial de Fractura (EWF) a este tipo de materiales. Para ello, se realizaron ensayos específicos del EWF sobre aquellos compuestos más dúctiles. Asimismo, se analizó la influencia del espesor de la probeta.

ABSTRACT

In this work we have intended to deep into the knowledge of the correlation between the microstructure, properties and processing conditions of polypropylene-glass composite materials. The original aim was to act onto the interface, as it is a material region with a significant importance, due to its influence on the mechanical properties of the composite.

This led us to design, compound and characterize a wide number of composites with a constant glass (sphere-shaped) percentage, choosing 26% by volume in order to maximize the effect of the interface. The adhesion degree between phases was modified following two routes: by one hand, maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) and/or poly (ethylene terephthalate) (PET) were added and by other hand as adhesion promoters surface treatments with organofunctional silanes were applied onto glass beads.

The composition was carried out by a co-rotating twin screw extruder, which guarantees an optimal phase dispersion. Different samples were injection-moulded to characterize the composites. The composites were initially characterized by its density, glass bead content and melt flow index.

Firstly, unfilled PP/PET and PP/MAPP/PET blends were studied. Their phase morphology was analysed through transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopy. Their microstructure was analysed through Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy and wide angle X-ray diffraction (WAXD). The compatibilizing action of MAPP in this blend was manifested by a reduction of average PET size domains and differences in the crystalline PET microstructure, as well as changes in the polypropylene Raman spectrum.

The crystallization behaviour was analysed through differential scanning calorimetry (DSC), noticing a marked nucleating activity of PET, as well as slight differences in the degree of crystallinity. In the unfilled samples, the medium spherulitic size of polypropylene could not be measured through polarised light microscopy.

By other hand, the orientations of the α -form of PP crystalline phase were estimated through WAXD. This procedure also allowed to obtain values of the degree of crystallinity, as well as values of β -phase fraction.

Dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) provided information about the PP glass transition temperature (T_g), as well as about the relaxation α' . No significant differences were observed in the T_g values, but the different sample composition resulted in notable variations of relaxation α' , which was related with differences in the crystalline interfaces. The differences observed in the values of the loss tangent ($\tan \delta$) were associated with variations in both stiffness and interfacial adhesion.

The mechanical characterization, carried out through tensile tests, allowed to obtain values of Young's modulus, maximum tensile strength and elongation at break. Significant differences were found, related with the modification of the interfacial adhesion degree. These results were complemented with SEM observations, which showed besides the adhesion, the tendency of PET to encapsulate the glass beads.

Different concepts had to be applied to characterize the fracture behaviour. Composites with a high filler-matrix adhesion showed a brittle failure, being analysed by specific tests of the Linear-Elastic Fracture Mechanics (LEFM). By other hand, the fracture of composites with low interfacial adhesion were analysed through J-integral.

Finally, the applicability of the Essential Work of Fracture (EWF) concept to these materials was checked. For this reason, specific tests of the EWF were carried out on the more ductile composites. Moreover, the effect of the thickness sample was analysed.

SUMARIO

Nomenclatura	v	
Capítulo 1	INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivos		6
1.2. Antecedentes		7
1.2.1. Compuestos de polipropileno con cargas minerales		7
1.2.2. Compuestos de polipropileno con microesferas de vidrio		11
1.2.3. Compuestos de polipropileno con fibra de vidrio		13
1.2.4. Tratamientos superficiales de las cargas		15
1.2.5. Incorporación de elastómeros en compuestos de polipropileno con cargas		17
1.2.6. Incorporación de compatibilizadores en compuestos de polipropileno		18
1.2.7. Mezclas de polipropileno y polietilentereftalato		18
Capítulo 2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
2.1. Cristalización desde el estado fundido		23
2.2. Cristalización no isotérmica en presencia de substratos. Aproximación de Dobrevy y Gutzow		27
2.3. Viscoelasticidad. Respuesta mecánico-dinámica		29
2.4. Rigidez y resistencia de materiales compuestos		31
2.5. La Mecánica de la Fractura		35
2.5.1. Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM)		35
2.5.1.1. Criterio tensional		36
2.5.1.2. Criterio energético		36
2.5.1.3. Consideraciones sobre los criterios tensional y energético		37

2.5.1.4. Expresiones de K_{IC} y G_{IC} para la geometría de SENB	38	
2.5.2. Integral J	40	
2.5.3. Trabajo Esencial de Fractura	43	
Capítulo 3	MATERIALES	45
3.1. Polipropileno (PP)	47	
3.1.1. Polimorfismo	48	
3.1.2. Polipropileno ISPLEN PP050	50	
3.2. Copolímero de injerto polipropileno-anhídrido maleico (MAPP)	50	
3.3. Polietiléntereftalato (PET)	52	
3.4. Microesferas de vidrio	54	
3.4.1. Microesferas de vidrio Microperl 050-20-010	54	
3.5. Agentes de acoplamiento	56	
3.5.1. Silanos organofuncionales	56	
Capítulo 4	EXPERIMENTAL	59
4.1. Tratamiento superficial de las microesferas de vidrio	61	
4.2. Preparación de los compuestos de polipropileno	62	
4.3. Preparación de probetas	63	
4.3.1. Probetas de tracción	64	
4.3.2. Probetas para los ensayos de la Mecánica de la Fractura	64	
4.3.3. Probetas de doble entalla agudizada (DDENT)	65	
4.4. Caracterización preliminar de los compuestos	66	

4.4.1. Determinación de la composición en peso de microesferas de vidrio	66
4.4.2. Determinación de la densidad	66
4.4.3. Determinación de la composición en volumen de microesferas de vidrio	67
4.4.4. Determinación del índice de fluidez gravimétrico	67
4.5. Técnicas microscópicas	68
4.5.1. Microscopía óptica	68
4.5.2. Microscopía electrónica de barrido	68
4.5.3. Microscopía electrónica de transmisión	68
4.6. Técnicas espectroscópicas	69
4.6.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	69
4.6.2. Espectroscopía micro-Raman confocal	69
4.7. Difracción de rayos X a ángulos altos	70
4.8. Análisis térmico mecánico-dinámico	71
4.9. Calorimetría diferencial de barrido	73
4.10. Ensayos de tracción	75
4.11. Ensayos de fractura	76
4.11.1. Aplicación de la LEFM	76
4.11.2. Determinación de curvas J-R	78
4.11.3. Trabajo Esencial de Fractura	80
4.11.3.1. Criterios de exclusión de puntos experimentales	81
4.11.3.2. Estado tensional. Criterio de Hill	81
4.11.3.3. Determinación del trabajo plástico específico	82

Capítulo 5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	85
5.1.	Morfología de las mezclas PP/PET y PP/MAPP/PET	87
5.2.	Caracterización preliminar	94
5.3.	Efectos sobre la cristalinidad del polipropileno	96
5.3.1.	Comportamiento de cristalización	96
5.3.2.	Comportamiento de fusión	107
5.3.1.	Cristalinidad y orientación de la fase cristalina	109
5.4.	Comportamiento mecánico dinámico	115
5.5.	Comportamiento a tracción	120
5.5.1.	Módulo de Young	127
5.5.2.	Resistencia a la tracción y alargamiento a rotura	132
5.6.	Comportamiento a fractura	156
5.6.1.	Fractura frágil	156
5.6.2.	Fractura dúctil	168
5.6.2.1.	Integral J	168
5.6.2.2.	Aplicabilidad del Trabajo Esencial de Fractura	176
Capítulo 6	CONCLUSIONES	189
Capítulo 7	BIBLIOGRAFÍA	197
ANEXO I		223

NOMENCLATURA

a	Longitud de grieta.
a_0	Longitud inicial de grieta.
a_c	Longitud de grieta crítica.
A	Constante de la ecuación de Kerner-Nielsen.
A_{K3}	Trabajo de nucleación tridimensional de un núcleo cristalino.
A_{K3}^0	Trabajo de nucleación tridimensional del polímero sin carga nucleante.
A_{K3}^*	Trabajo de nucleación tridimensional del polímero con carga nucleante.
B	Espesor de la probeta.
C	Flexibilidad.
D	Factor del análisis de Dobrevá y Gutzow.
e	Espesor de la probeta DDENT.
E	Módulo de Young.
E^*	Módulo de elasticidad complejo.
E'	Módulo de almacenamiento.
E''	Módulo de pérdidas.
E_c	Módulo de Young del compuesto.
E_m	Módulo de Young de la matriz.
E_p	Módulo de Young de la carga mineral.
EWF	Trabajo Esencial de Fractura.
f	Factor de calibración de la geometría para la obtención de K_{IC} .
G	Tasa de liberación de energía.
G_C	Energía de fractura o tasa crítica de liberación de energía elástica.
G_{IC}	Energía de fractura o tasa crítica de liberación de energía en modo I.
G_{IC}^{calc}	Energía de fractura o tasa crítica de liberación de energía en modo I calculada a través de la relación de elasticidad.
h	Altura de la zona plástica.
j	Constante del modelo de resistencia del compuesto.
J	Integral J .
J_0	Valor de la integral J sin considerar crecimiento de grieta.

$J_{0.2}$	Valor de la integral J para $\Delta a=0.2$ mm.
J_b	Línea de enromamiento.
J_e	Componente elástica de la integral J .
J_{IC}	J crítica según ASTM E813-81.
J_p	Componente plástica de la integral J .
k	Constante de Boltzmann.
K	Factor de intensidad de tensiones.
K_C	Factor crítico de intensidad de tensiones. Tenacidad a fractura.
K_{IC}	Tenacidad a fractura en modo I.
LEFM	Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal.
L_0	Distancia inicial entre marcas.
l	Longitud de ligamento.
l_0	Espesor lamelar inicial.
l'	Espesor lamelar.
m_0	Masa de la muestra en la determinación del porcentaje de vidrio.
m_1	Masa de las cenizas en la determinación del porcentaje de vidrio.
m_{pl}	Factor de constricción plástica.
M	Masa de la muestra en la determinación de la densidad.
M'	Masa de la muestra sumergida en la determinación de la densidad.
MAPP	Copolímero de injerto polipropileno-anhídrido maleico.
MFI	Índice de fluidez.
n	Índice de Avrami.
P	Fuerza.
$P_{5\%}$	Fuerza estimada con un incremento de flexibilidad del 5%.
P_{max}	Valor de fuerza máxima.
P_Q	Valor de la fuerza en el momento de inicio de propagación de grieta.
PET	Polietilentereftalato.
PP	Polipropileno.
q	Velocidad de enfriamiento.
Q	Factor de reducción de resistencia.
S	Separación de los apoyos.

t	Tiempo.
T	Temperatura.
T_c	Temperatura de cristalización.
T_g	Temperatura de transición vítrea.
T_k	Temperatura de la intersección entre la línea base y la pendiente inicial de la exoterma de cristalización.
T_m	Temperatura de fusión.
T_m^0	Temperatura de fusión en el equilibrio.
T_M	Módulo de desgarro.
u	Desplazamiento.
U	Energía.
U_e	Energía elástica almacenada.
U_i	Energía de indentación.
U_p	Energía de deformación plástica.
U_Q	Energía consumida hasta el inicio de la propagación de grieta.
v	Velocidad de desplazamiento de mordazas.
V_m	Volumen molar de la sustancia que cristaliza.
V_p	Fracción en volumen de carga mineral.
V_{MV}	Fracción en volumen de microesferas de vidrio.
w_e	Trabajo específico esencial de fractura.
w_f	Trabajo total específico de fractura.
w_p	Trabajo específico plástico de fractura.
W	Anchura de la probeta.
W_e	Trabajo esencial de fractura.
W_f	Trabajo total de fractura.
W_{MV}	Porcentaje en peso de microesferas de vidrio.
W_p	Trabajo plástico de fractura.
x	Constante del modelo de resistencia del compuesto.
Y	Factor geométrico para la determinación de K_C .
Z	Constante de la ecuación de Kerner-Nielsen.
α	Forma cristalina monoclinica del polipropileno.

β	Forma cristalina hexagonal del polipropileno.
β	Factor geométrico de forma del Trabajo Esencial de Fractura.
δ	Ángulo de fase.
Δa	Incremento (crecimiento) de grieta.
ΔH_m	Entalpía de fusión.
ΔH_m^∞	Entalpía de fusión de un cristal infinito.
ΔH_m^0	Entalpía de fusión para un 100% de cristalinidad.
ΔS_m	Entropía molar del fundido.
ΔT	Grado de subenfriamiento.
Δw	Anchura a media altura de la exoterma de cristalización.
ε	Deformación.
$\dot{\varepsilon}$	Velocidad de deformación.
ε_0	Deformación máxima aplicada.
ε_{rot}	Alargamiento a rotura.
ϕ	Parámetro de la actividad de nucleación.
Φ	Factor de calibración de la geometría para la obtención de G_{IC} .
γ	Forma cristalina triclinica del polipropileno.
Γ	Constante de velocidad de cristalización isotérmica.
η'	Viscosidad del fundido.
η_e	Factor de trabajo elástico en la expresión de la integral J .
η_p	Factor de trabajo plástico en la expresión de la integral J .
φ	Ángulo de medio despegue.
κ	Factor geométrico vinculado a los núcleos de cristalización.
λ	Cristalinidad relativa.
L	Velocidad de crecimiento cristalino lineal.
ν	Coefficiente de Poisson.
ν_m	Coefficiente de Poisson de la matriz.
Π	Velocidad de nucleación desde el estado fundido.

ρ	Densidad.
ρ_c	Densidad del compuesto.
σ_e	Energía libre superficial por unidad de área.
ρ_{MV}	Densidad de las microesferas de vidrio.
ρ_{n-BuOH}	Densidad del n-butanol.
σ_0	Tensión máxima.
σ_c	Resistencia del compuesto.
σ_m	Resistencia de la matriz.
σ_{max}	Resistencia a la tracción.
σ_{med}	Tensión media.
σ_y	Tensión de cedencia.
ω	Frecuencia angular.
ψ	Función de empaquetamiento de las partículas en el modelo de Lewis-Nielsen.

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La resistencia de la interfase es uno de los principales factores que condicionan las propiedades mecánicas de los materiales compuestos y multifásicos. De entre los muchos libros existentes, dos clásicos que abordan este aspecto son los de Wu [1983] e Ishida [1988].

En el caso de polímeros termoplásticos, durante el mezclado en estado fundido se produce la adsorción de segmentos de las macromoléculas sobre los puntos activos de la superficie de las partículas o fibras (fase rígida). Esta adsorción conduce al desarrollo de una “interfase” o zona con propiedades distintas a las de la matriz y el refuerzo [Galeski 1980, Yue 1991]. La existencia de la interfase queda probada habitualmente por cambios en la rigidez y resistencia del compuesto al cambiar el área superficial específica de la fase rígida.

En el caso del polipropileno (PP), las fuerzas que actúan entre sus moléculas y la superficie de la fase rígida son débiles. La resistencia de la interfase depende del tamaño de las superficies en contacto (área superficial específica de la fase rígida) y de la fortaleza de la interacción [Schreiber 1982, Pukánszky 1990-a], entre otros. El nivel de la interacción puede modificar sustancialmente los mecanismos de deformación y fallo del compuesto, de ahí su capital importancia. La modificación del nivel de interacción entre el PP y fibras o cargas minerales se lleva a cabo habitualmente por tres vías:

La primera de ellas se basa en la aplicación de tratamientos superficiales no reactivos sobre la superficie de la carga mineral, que consisten en compuestos orgánicos de bajo peso molecular, siendo los más utilizados aquellos que contienen uno o más grupos polares y una cadena alifática de elevada longitud. Como resultado del tratamiento superficial, la energía libre superficial de la carga mineral decrece drásticamente [Pukánszky 1989-a]. Estos cambios en la tensión superficial resultan en una menor interacción partícula-partícula y matriz-partícula. La reducción en el nivel de interacción entre las diferentes partículas comporta una disminución de la formación de aglomerados, así como una mejora de la procesabilidad, homogeneidad y apariencia del material compuesto [Raj 1989].

En segundo lugar se encuentran los tratamientos superficiales reactivos, que asumen la existencia de una reacción química del denominado agente de acoplamiento con la carga mineral y el polímero. En el caso del polipropileno, debido a su baja polaridad y a la ausencia de grupos funcionales, es difícil encontrar agentes de acoplamiento efectivos. Los silanos organofuncionales han sido empleados con éxito con cargas y refuerzos que poseen grupos hidroxilo en su superficie; es el caso del vidrio, talco, mica y otras cargas constituidas por silicatos [Trotignon 1986, Yu 1990, Yue 1991, Liang 2000-a]. La química de la modificación de la superficie a través de silanos organofuncionales ha sido extensamente estudiada y descrita [Plueddemann 1982, Ishida 1985].

Por último, el recubrimiento de la superficie de la carga mineral por una capa de polímero que sea a su vez capaz de difundirse a través de la matriz ha mostrado su efectividad tanto en la transferencia de tensiones como en la formación de una interfase gruesa con un aceptable nivel de deformación [Gibson 1995]. Es habitual la incorporación al polímero de determinadas cantidades de algún copolímero que contenga grupos polares, susceptibles de interaccionar con puntos activos del componente inorgánico. De entre los posibles copolímeros de polipropileno se encuentran aquellos que contienen grupos maleimida, acrilamida, ftalato, así como ácidos o anhídridos con insaturaciones de tipo etilénico. Debido a su reactividad y disponibilidad industrial, los copolímeros de injerto con anhídrido maleico [Laguna

1988, Bettini 2000] son hoy en día los más usados y forman parte esencial de muchas formulaciones plásticas de polipropileno. Cabe destacar que en muchas ocasiones solamente es necesaria una pequeña cantidad de compatibilizante para alcanzar una mejora significativa de la transmisión de esfuerzos entre las fases [Jančář 1988].

La presente tesis aborda la modificación de la adhesión interfacial en compuestos de PP con microesferas de vidrio. A pesar del limitado empleo de estos compuestos, debido sobre todo al elevado precio de las microesferas de vidrio en comparación con otras cargas minerales de mayor consumo, como por ejemplo el carbonato cálcico o el talco, su elección se justifica por dos motivos. En primer lugar, los resultados que se obtengan podrían ser de utilidad en el estudio de compuestos de polipropileno reforzado con fibra de vidrio, más extensamente utilizados en sectores tales como el de la automoción. Por otro lado, las conclusiones que se extraigan podrían servir como referencia en el desarrollo de compuestos de polipropileno con otras cargas minerales con una naturaleza química superficial similar a la del vidrio.

Para la variación del grado de adhesión interfacial se ha actuado en varios sentidos: se ha modificado químicamente la superficie del vidrio a través de la aplicación de diversos silanos organofuncionales sobre la superficie de las microesferas de vidrio, y se han introducido pequeñas cantidades un copolímero de injerto polipropileno-co-anhídrido maleico (MAPP) en el seno de la matriz. Igualmente y como novedad, se ha incorporado polietilentereftalato (PET) en pequeñas cantidades, partiendo del trabajo presentado por Ulrich [1998] sobre compuestos de polipropileno con microesferas de vidrio, en el que se utilizó poliamida 6,6 como un eficaz promotor de la adhesión entre el polipropileno y las microesferas de vidrio.

El actual bajo precio del PET lo convierte hoy en día en un plástico de gran consumo. Su incorporación en formulaciones como las estudiadas aquí puede conllevar un importante beneficio económico por ahorro en el uso de tratamientos superficiales en las cargas y/o refuerzos e incluso de los agentes compatibilizantes.

1.1. OBJETIVOS

El objetivo general que se ha pretendido alcanzar con esta tesis ha sido el de desarrollar y estudiar *una amplia gama de materiales compuestos por polipropileno y vidrio* (en forma de microesferas), con un porcentaje en peso de 50/50, que tuviesen sólo *pequeñas diferencias en su composición y diferentes propiedades (sobre todo mecánicas), a través de la formación de distintas interfases*. Esto se ha llevado a cabo mediante la incorporación de pequeñas cantidades de un polímero polar (polietilentereftalato (PET)), un agente compatibilizante (copolímero de injerto polipropileno-co-anhídrido maleico (MAPP)) y el tratamiento superficial del vidrio con agentes de acoplamiento tipo silano. De este objetivo general, surgieron varios objetivos particulares, siendo los más relevantes:

- *El estudio de la morfología y compatibilidad de las fases en los distintos compuestos.*
- *El análisis del comportamiento de cristalización del PP en presencia de PET, y en general en todos los compuestos.*
- *La caracterización térmica mecánico-dinámica.*
- *La correlación de las propiedades mecánicas a tracción y a fractura con la adhesión interfacial y con la compatibilidad entre PP y PET.*
- *La verificación de la aplicabilidad del método del Trabajo Esencial de Fractura para la caracterización de PP cargado con partículas.*

1.2. ANTECEDENTES

1.2.1. *Compuestos de polipropileno con cargas minerales*

La caracterización de un material cargado con partículas rígidas es compleja por el gran número de factores que afectan a su comportamiento mecánico final [Vu-Kahn 1990, Xavier 1990-a]. De este modo, la composición química, la pureza, la forma, el tamaño medio y la distribución de tamaños, la fracción en volumen, el área superficial específica, la energía libre superficial y las propiedades térmicas de las partículas utilizadas condicionan la microestructura así como las propiedades térmicas, mecánicas y a fractura de estos compuestos.

La composición química y en especial la pureza de la carga mineral tienen un efecto tanto directo como indirecto sobre sus posibilidades de aplicación y de comportamiento en servicio. Trazas contaminantes de metales pesados producen una disminución de la estabilidad del polipropileno. La composición química de la superficie de la carga tiene en algunos casos un efecto sobre la capacidad de nucleación de la partícula, que comporta una reducción del tamaño medio esferulítico del PP. En este sentido, se ha reportado el efecto nucleante sobre el polipropileno, provocado por la presencia de partículas de talco [Alonso 1997], hidróxido de magnesio [Velasco 2001], hidróxido de aluminio [Liauw 1995-a], carbonato de calcio [Maiti 1990, Khare 1996] y negro de humo [Mucha 2000], entre otras. Existen sin embargo cargas minerales como el caolín que no manifiestan un efecto nucleante [Pukánszky 1995-a] en una matriz de polipropileno. Esta capacidad de nucleación comporta cambios en la microestructura cristalina del polipropileno, generándose una textura más fina y uniforme. Suele relacionarse la mayor velocidad de nucleación y crecimiento cristalino con un mayor desarrollo global de cristalinidad, aunque en ocasiones el porcentaje de cristalinidad no se ve alterado notablemente.

El nivel de refuerzo que se consigue al incorporar cargas rígidas en el polipropileno se potencia al incrementar la anisotropía de la partícula. De este modo, en muchas

ocasiones se establece una clasificación de los distintos tipos de partículas rígidas en función de su grado de anisotropía, o dicho de otro modo, con respecto a su relación de aspecto. Cargas en forma de laminillas, como por ejemplo el talco y la mica, refuerzan más al PP que cargas esféricas como las microesferas de vidrio [Schlumpf 1990]. En este sentido, Xavier [1990-a] realizó un estudio comparativo de la incidencia sobre las propiedades mecánicas de compuestos de polipropileno con carbonato cálcico, talco y mica, en el que los resultados obtenidos variaron notablemente en función del tipo de carga utilizada: de este modo, sólo el carbonato de calcio evitó la rotura frágil del polipropileno a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que el talco proporcionó el mayor valor de rigidez en todo el rango de temperaturas estudiado. Asimismo, se han reportado mayores valores de módulo elástico [Jančář 1989] en compuestos de polipropileno con hidróxido de magnesio (forma laminar) con respecto a los encontrados en compuestos con carbonato cálcico (forma pseudoesférica).

Además, en procesos de transformación que inducen un elevado grado de orientación, como es el caso del moldeo por inyección, las cargas anisotrópicas se orientan durante el procesado [Velasco 2001], lo que en algunos casos mejora la capacidad de refuerzo en una determinada dirección [Fernando 1988]. En estos casos, es también importante conocer la distribución de la orientación de las partículas en toda la pieza. Por su parte, el empleo de partículas con una relación de aspecto igual a 1 (microesferas de vidrio), si bien merma en parte la acción de refuerzo de la carga, consigue una distribución de tensiones uniforme.

La influencia del tamaño de partícula sobre las propiedades mecánicas a tracción y a fractura de compuestos de polipropileno es en muchos casos contradictoria. En este sentido se ha observado un aumento del módulo de elasticidad y de la resistencia mecánica al disminuir el tamaño medio de partícula [Pukánszky 1995-a], a la vez que el alargamiento a rotura aumentaba [Mitsubishi 1985]. Por el contrario, se ha reportado un aumento significativo del módulo de Young en compuestos de polipropileno con microesferas de alúmina al pasar de un tamaño de partícula de 4 a $100\text{ }\mu\text{m}$ [Vollenberg 1989].

Algunos autores encuentran que las partículas más pequeñas tienden a formar agregados, que pueden actuar como iniciadores de grietas [Riley 1990], disminuyendo la resistencia al impacto. Este comportamiento ha sido observado en compuestos de polipropileno con hidróxido de aluminio, en los que partículas de 0.2 μm inducían un comportamiento frágil, mientras que partículas de más de 2 μm favorecían el desarrollo de mecanismos de disipación de energía [Orange 1999]. Por el contrario, Cook [1996] reporta para el hidróxido de magnesio que un menor tamaño de partícula resulta en una mayor energía de fractura. Se ha comprobado que una distribución de tamaños de partícula ancha puede provocar un empeoramiento de las propiedades mecánicas del compuesto [Liang 2001]. Esta distribución de tamaños está estrechamente relacionada con la energía libre superficial (tensión superficial) de las partículas, que determina tanto la interacción entre matriz y carga como las interacciones partícula/partícula, pudiendo éstas últimas dar lugar a la formación de agregados.

Otro factor importante en el comportamiento mecánico de materiales termoplásticos cargados con partículas rígidas es la concentración de tensiones alrededor de las partículas. Las inclusiones rígidas inducen concentración de tensiones en sistemas poliméricos heterogéneos [Goodier 1933], la magnitud de las cuales depende de la geometría de las partículas, de las propiedades de los componentes y de la adhesión interfacial. Asimismo, un mayor tamaño de partículas produce una mayor concentración de tensiones, al aumentar su volumen efectivo [Nielsen 1994]. Por su parte, se ha indicado que elevadas concentraciones de tensiones en los alrededores de las partículas provocan un detrimento de la resistencia al impacto del compuesto [McGenity 1989].

Con respecto a la variación del porcentaje de partículas, en compuestos de PP con hidróxido de magnesio se ha apreciado un aumento de la cristalinidad del PP a partir de un 20% en peso de carga [Velasco 2001], aunque los valores de temperatura de transición vítrea del PP no se vieron afectados por las variaciones en el porcentaje de partículas incorporado. Por su parte, en compuestos de PP con CaCO_3 , se encuentra una reducción del tamaño esferulítico con el incremento del porcentaje de carga, acompañado de un aumento de la cristalinidad [Khare 1996]. Por el contrario, Maiti

[1990] reporta un ligero aumento de la cristalinidad hasta un 4% de CaCO_3 , disminuyendo los valores de cristalinidad posteriormente con el aumento en la concentración de carga mineral. Para compuestos con talco, Velasco [1996] reporta una ligera pérdida de cristalinidad al aumentar el porcentaje de carga.

La variación en el porcentaje en volumen de partículas suele comportar un aumento en la rigidez del compuesto, que en muchos casos sigue una tendencia no lineal [Vollenberg 1990, Nielsen 1994, Stricker 1997]. En aquellos materiales con un bajo nivel de adhesión entre la matriz y las partículas, un incremento del porcentaje de partículas comporta una caída de la resistencia mecánica, como reportan diferentes autores para compuestos de polipropileno con hidróxido de aluminio [Liauw 1995-b], mica [Bajaj 1989], hidróxido de magnesio [Jančář 1989, Hornsby 1995-a] y talco [Stricker 1997, Wah 2000].

A baja velocidad de deformación, la incorporación de partículas rígidas en el polipropileno ocasiona un incremento de la energía necesaria para el inicio de la propagación de la grieta, aunque en muchas ocasiones se alcanza un máximo de tenacidad a un determinado nivel de carga [Pukánszky 1995-a]. En este sentido, Levita [1989] encontró para un polipropileno cargado con carbonato cálcico, una disminución del factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC}) por encima de un 5% en volumen de carga mineral, mientras que Jančář [1993] reporta un máximo en la tasa crítica de liberación de energía (G_{IC}) para un 10% en volumen de CaCO_3 . Para compuestos con mica, se ha reportado un valor óptimo situado entorno al 20% en peso de partículas [Vu-Khanh 1985]. Este mismo valor ha sido encontrado para valores de K_{IC} determinados a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, aunque a temperatura ambiente la tenacidad a fractura se mantiene aproximadamente estable hasta un 40% en peso, reduciéndose significativamente a partir de esta concentración [Xavier 1990-b]. En compuestos con talco, Velasco [1997] sitúa el máximo de tenacidad a fractura alrededor de un porcentaje en peso del 8%.

A velocidades de impacto, se reportan valores óptimos de la resistencia al impacto Charpy para compuestos de PP con carbonato de calcio entorno al 20% en peso, mientras que para partículas de talco este parámetro cae exponencialmente al incrementar el porcentaje de carga mineral [McGenity 1989]. En el caso del hidróxido de magnesio, este máximo de la resistencia al impacto se sitúa entorno al 10% en peso, disminuyendo a partir de este valor drásticamente [Hornsby 1995-b]. Por su parte Bajaj [1989] reporta un valor óptimo de la resistencia al impacto Izod con un 30% en peso de mica. Velasco [1997] encontró una mejora de los valores de la tenacidad a fractura a impacto al aumentar el contenido en talco en los compuestos, mientras que la energía de fractura (G_{IC}) mostró un óptimo con un 20% en peso de talco.

Las propiedades térmicas de las cargas minerales difieren significativamente de las correspondientes al polipropileno. Este hecho repercute de manera positiva en la productividad y el procesado del material cargado. Un descenso en la capacidad calorífica y un incremento en la conductividad resultan en una reducción del tiempo de ciclo en el proceso de moldeo por inyección [Maier 1998].

1.2.2. Compuestos de polipropileno con microesferas de vidrio

La utilización de las microesferas de vidrio como carga de materiales compuestos comenzó a principios de los años 60 [Ritter 1971]. En el caso de compuestos de polipropileno, su empleo es reducido, debido a su elevado precio en comparación a otras cargas minerales no esféricas de mayor consumo, como el CaCO_3 y el talco.

Un mayor tamaño de partícula comporta un incremento de la rigidez del compuesto [Liang 1998], acompañado sin embargo de una caída de la resistencia a tracción y del alargamiento a rotura [Sjöngren 1997, Liang 1998]. Se aprecian también en ensayos dinámicos, mayores valores de módulo de almacenamiento y de pérdidas al aumentar el diámetro de las microesferas de vidrio, mientras que el factor viscoelástico de pérdidas no se ve afectado [Stricker 1999, Liang 2000-b]. Por su parte, la resistencia al impacto Izod disminuye cuando se incorporan partículas de mayor tamaño, fenómeno que se

asocia a la pobre dispersión de la carga en el seno del polipropileno [Liang 1998 y 2001]. Este descenso de la tenacidad a fractura a mayores tamaños de partícula ha sido también observado a baja velocidad de deformación [Tsui 2002].

Las microesferas de vidrio han mostrado una moderada capacidad de nucleación en una matriz de polipropileno [Stricker 1997, Gordillo 2000], aumentando ligeramente con el porcentaje de vidrio, aunque la cristalinidad no sufrió cambios significativos [Stricker 1997]. Stricker [1999] reporta que la temperatura de transición vítrea del polipropileno no se ve afectada por el porcentaje de vidrio, mientras que Liang [2000-a] aprecia una ligera subida en el rango de porcentajes de vidrio 0-15% en volumen, seguido de una pequeña caída a partir de este último valor. El factor de pérdidas viscoelásticas no se ve afectado por el contenido de vidrio [Liang 2000-b]. Stricker [1999] observa la presencia de una relajación localizada entorno a 55 °C, que es más intensa a mayores contenidos de carga. Un mayor porcentaje de microesferas de vidrio comporta una mayor viscosidad del compuesto [Faulkner 1977], aunque Schmidt [1977] expone que a pesar de las dependencias reológicas y físicas (densidad, conductividad térmica) con la cantidad de vidrio incorporado, en un proceso de moldeo por inyección el comportamiento del flujo viene dominado por el carácter viscoelástico del polímero.

Varios autores reportan en compuestos de polipropileno con microesferas de vidrio con un bajo nivel de adhesión matriz/partícula que la rigidez se incrementa con la incorporación de microesferas de vidrio, mientras que la resistencia a tracción y el alargamiento a rotura disminuyen [Faulkner 1977, Sjöngren 1997, Liang 1998]. No obstante, se ha apreciado un incremento del alargamiento a rotura a partir de un 20% de microesferas de vidrio [Liang 2000-a]. Con respecto al comportamiento a fractura, se observa un descenso de la tenacidad a fractura [Tsui 2002] y en los valores de la resistencia al impacto Izod y de caída de dardo a mayores porcentajes de vidrio [Sjöngren 1997], mientras que Liang [1999] muestra la tendencia opuesta en los valores de energía de fractura obtenidos por impacto Izod, indicando que existe una transición frágil-dúctil localizada en un 10% en volumen de partículas. Gordillo [2000] observó que la resistencia al impacto no se ve afectada por la concentración de microesferas de

vidrio entre un 3% y un 26% en peso de carga, mientras que por encima de esta concentración, el factor crítico de intensidad de tensiones se ve fuertemente incrementado por un aumento de la concentración de vidrio. Los mecanismos de fractura a baja velocidad de deformación en compuestos con baja adhesión entre el polipropileno y el vidrio comprenden un despegue de las partículas, con una posterior génesis de microvacíos entre los cuales existen estrechas secciones de matriz, que se deforman por flujo plástico hasta su rotura [Asp 1997, Sjöngren 1997].

Con respecto a trabajos en los que las microesferas de vidrio fueron modificadas superficialmente, Davies [1985] realizó un estudio en compuestos con un 40% en peso de vidrio tratados superficialmente con γ -aminopropil trimetoxi silano (A-1100) y N-(2-(vinilbencilamino)-etil)-3-aminopropil trimetoxi silano (Z-6032), en los que el silano Z-6032 se mostró como el más efectivo a la hora de promover la adhesión entre el PP y el vidrio. Con respecto al compuesto con microesferas no tratadas, el empleo de este silano provocó un aumento de la rigidez y de la resistencia a tracción, pero por el contrario el alargamiento a rotura y la resistencia a impacto Izod disminuyeron. Liang [2000-a] también reporta un incremento en la rigidez del compuesto con el tratamiento superficial 3000U, mientras que no observó diferencias significativas en los valores de la energía de fractura con el tratamiento superficial CP-03 [Liang 1999].

1.2.3. Compuestos de polipropileno con fibra de vidrio

La familia de compuestos reforzados con fibra de vidrio se divide en dos grandes grupos, ateniéndose a la discontinuidad o continuidad de la fibra utilizada [Gibson 1995]. Por lo que respecta a compuestos de polipropileno reforzado con fibra discontinua, el mayor volumen de consumo lo presentan los compuestos con fibra corta (SF), que se obtienen mediante extrusión de simple o doble husillo y amasadores. Los compuestos con fibra larga (LF) se obtienen mediante impregnación de haces de fibras. Por último, tenemos compuestos en los que la fibra se encuentra en forma de tejido (normalmente denominados GMT, *glass mat thermoplastic*), que se obtienen en forma de láminas, mediante procesos de impregnación en fundido mayoritariamente. Por otro

lado, los compuestos reforzados con fibra continua pueden obtenerse asimismo a partir de impregnación en fundido, aunque existen otros procedimientos dependiendo del material termoplástico que se emplee.

Con relación a aspectos microestructurales, se ha observado que la fibra de vidrio actúa como agente nucleante en el polipropileno [Bogoeva-Gaceva 2001], no produciéndose por lo general fenómenos de transcristalinidad [Thomason 1992], aunque el tratamiento con silanos puede generar una estructura transcristalina en una cierta extensión, observada asimismo cuando la cristalización se produce a velocidades superiores a 100 °C/min [Cheng 1987].

Las propiedades mecánicas de estos compuestos dependen en gran medida del porcentaje de fibra incorporado, así como de su longitud y orientación. Como características generales, el aumento en el porcentaje de fibra de vidrio provoca un aumento de la rigidez y resistencia del compuesto, así como una disminución del valor de elongación a rotura [Avella 1987, Gibson 1995]. No obstante, Berglund [1995] reporta en compuestos GMT de polipropileno una gran dispersión en los valores del módulo y de la resistencia a tracción en función de la zona de medida.

Con respecto a la tenacidad a fractura Karger-Kocsis [1995-a] encuentra que la incorporación de fibra de vidrio corta en el polipropileno, independientemente de su relación de aspecto, mejora la tenacidad. En el caso de compuestos con fibra larga, parece que la fracción en volumen de fibra controla la tenacidad a fractura. El tratamiento superficial de la fibra de vidrio con promotores de la adhesión con la matriz viene acompañado de un cambio en la interfase y también en la estructura de fases y de la morfología del PP, por lo que debido a estas interrelaciones, el efecto neto de la adhesión no puede ser determinado sin ambigüedad [Karger-Kocsis 1995-a].

En compuestos con fibras, es posible la determinación de la resistencia de la interfase a través de ensayos en modo II (deslizamiento), que permiten obtener información sobre las energías o tensiones de fractura involucradas en los mecanismos de despegue

interfacial y de deslizamiento de las partes despegadas de la fibra. Entre los ensayos típicos para compuestos reforzados con fibra encontramos los denominados *pull-out* y los de fragmentación de fibra. A partir de estas técnicas, se han encontrado valores de resistencia interfacial a cizalla (τ) en compuestos de polipropileno con diferentes fibras de vidrio comerciales que oscilan entre 4-15 MPa a partir de ensayos de *pull-out* [Elmendorp 1995].

1.2.4. Tratamientos superficiales de las cargas

El análisis realizado por Demjén [1997] en compuestos de polipropileno con CaCO_3 , comparando tratamientos superficiales basados en ácido esteárico y una serie de silanos con diferente funcionalidad, mostró la efectividad de los silanos en promover la adhesión entre la matriz y las partículas, lo que resultó en un incremento en los valores del módulo de Young y de la resistencia a tracción junto con un descenso en los valores del alargamiento a rotura. El ácido esteárico por su parte provocó un marcado descenso de la resistencia mecánica, mientras que promovió elevadas deformaciones. Para los agentes de acoplamiento tipo silano encontró una concentración óptima del 2% en peso de recubrimiento, mientras que para el ácido esteárico la resistencia mecánica disminuía con el porcentaje de recubrimiento. Se ha reportado que el tratamiento superficial con ácido esteárico del CaCO_3 provoca un ligero aumento de la capacidad de nucleación de la carga mineral [McGenity 1989, Jančář 1990], aunque no se apreciaron variaciones significativas en el grado de cristalinidad. Asimismo se apreció un incremento de la resistencia a impacto Charpy y de la energía absorbida en impacto por caída de dardo con el tratamiento superficial [McGenity 1989].

Velasco [1996] utilizó una mezcla de silanos comerciales en compuestos de PP con talco, encontrando un aumento de la capacidad nucleante de las partículas y una mejora de su compatibilidad con el polipropileno. Asimismo, los valores de rigidez y de resistencia a tracción se incrementaron con el empleo de talco funcionalizado, mientras que la tenacidad a fractura se redujo [Velasco 1997]. Por otro lado, el empleo de un titanato comercial (LICA 12) en compuestos con talco provocó una mejora de la

dispersión de las partículas [Wah 2000]. El efecto plastificante de este titanato se reflejó en los valores de la temperatura de transición vítrea del PP, mientras que la resistencia a tracción y a flexión disminuyeron, aunque las propiedades a impacto mejoraron.

En compuestos con mica, Xavier [1990-c] concluyó que el tratamiento superficial de la carga con un silano de naturaleza amino provocaba cambios en la microestructura de las probetas inyectadas, en las que se observaba un aumento del grosor de la estructura interna (core) de la pieza debido a cambios en la orientación de las partículas. Este fenómeno provocó un aumento del módulo de flexión y de la tenacidad a fractura. Por su parte, el tratamiento superficial con titanatos aumentó la resistencia a tracción y la resistencia al impacto, pero la rigidez disminuyó, mientras que el empleo de silanos no afectó a la rigidez pero sí a los valores de resistencia a impacto, que decrecieron [Bajaj 1989].

Hornsby [1995-a] realizó un exhaustivo análisis del comportamiento mecánico y a fractura de compuestos de polipropileno con un 50% en peso de $Mg(OH)_2$ tratado con diferentes silanos y ácidos grasos, extrayendo diversas conclusiones. Mientras los agentes de acoplamiento silano proporcionaron mejoras en la resistencia a tracción y a impacto, los derivados de ácidos grasos se mostraron muy eficaces a la hora de mejorar la tenacidad a fractura de los compuestos, aunque con peores propiedades a tracción y a flexión.

El recubrimiento superficial del hidróxido de aluminio con una mezcla de silanos proporcionó los mayores valores de resistencia a tracción a elevados porcentajes de carga mineral, mientras que el tratamiento con ácido dicarboxílico mejoró la dispersión de las partículas [Liauw 1995-b], aunque acompañado de una caída en los valores de rigidez y de resistencia mecánica.

1.2.5. Incorporación de elastómeros en compuestos de polipropileno con cargas

En muchas ocasiones, el incremento de la rigidez observado al incorporar partículas rígidas a una matriz termoplástica, se consigue a expensas de una pérdida de tenacidad. Para solventar este inconveniente, se vienen desarrollando, sobre todo desde principios de los años 80, una familia de materiales denominados *compuestos ternarios*, que se componen de una matriz termoplástica a la que se le añade una fase rígida y una fase elastomérica con el objetivo de obtener un balance adecuado entre rigidez y tenacidad, sobre todo a velocidades de impacto.

Existe un elevado número de trabajos que toman al polipropileno como matriz termoplástica de *compuestos ternarios*. En este sentido, encontramos trabajos desarrollados en sistemas PP/EPDM/CaCO₃ [Pukánszky 1990-b, Kolařík 1990 y 1992], PP/SEBS/CaCO₃ [Long 1996], PP/elastómero/talco [Stamhuis 1984 y 1988], PP/EPDM/BaSO₄ [Schaeffer 1993, Molnár 2000], PP/EPDM/Mg(OH)₂ [Jančář 1994], PP/SEBS/microesferas de vidrio [Stricker 1996], PP/EPDM/serrín [Oksman 1998]. En esta familia de materiales, la morfología del compuesto depende enormemente de las condiciones de mezclado, reología y energía superficial de los componentes, así como de la geometría de las partículas rígidas. De este modo, se distinguen dos estructuras principales: la denominada *estructura separada*, en la que coexisten matriz, elastómero y carga rígida, y por otra parte una estructura en la que se produce un *encapsulamiento* de la carga rígida por parte del elastómero, debido a la introducción en este último de grupos funcionales polares susceptibles de interaccionar con la superficie de la carga mineral. Estos dos tipos de estructuras proporcionan un amplio abanico de propiedades mecánicas. No obstante, el principal inconveniente de estos compuestos reside en la reducción de la resistencia mecánica del compuesto, debido a la presencia de la fase elastomérica.

1.2.6. Incorporación de compatibilizadores en compuestos de polipropileno

La introducción en el polipropileno de polímeros polares busca sobre todo el incremento del grado de adhesión entre la matriz y las partículas. En el caso de compuestos de polipropileno, el más utilizado es el copolímero de injerto de polipropileno con anhídrido maleico (MAPP), mostrándose efectivo como promotor de la adhesión en compuestos con carbonato cálcico [Jančář 1989, Pukánszky 1989-b], hidróxido de magnesio [Jančář 1988 y 1989] o fibra de vidrio [Bikiaris 2001]. Como norma general, esta mayor adhesión resulta en mayores valores de resistencia mecánica, mientras que el desarrollo de plasticidad se ve fuertemente restringido.

Otros copolímeros de injerto de polipropileno han mostrado su eficacia como agentes compatibilizantes entre el polipropileno y las cargas minerales, como copolímeros con ácido acrílico en compuestos con hidróxido de magnesio [Hornsby 1995-a], o copolímeros con anhídrido succínico en compuestos con mica [García-Martínez 2001]. Asimismo, se ha reportado una buena compatibilización en compuestos con hidróxido de aluminio con la incorporación de un copolímero de injerto de polibutadieno con anhídrido maleico [Liauw 1995-a].

1.2.7. Mezclas de polipropileno (PP) y polietilentereftalato (PET)

En las mezclas de polipropileno y polietilentereftalato se forman dos fases incompatibles en todo el rango de composiciones, ya que la termodinámica no favorece el mezclado de ambos componentes [Rudin 1980, Bataille 1987, Xanthos 1988]. Existe poca interpenetración de las cadenas de los polímeros en la interfase [Gulke 1994], lo que conduce a una baja adhesión interfacial. Este fenómeno comporta una caída de la resistencia mecánica del compuesto [Xanthos 1990, Cheng 1995, Champagne 1999], mientras que por el contrario, la rigidez del compuesto se incrementa con la presencia de PET. A temperatura ambiente, el PET está por debajo de su temperatura de transición vítrea, actuando como refuerzo en una matriz de polipropileno.

Para solucionar esta incompatibilidad de fases se han incorporado en la mezcla agentes compatibilizantes, que generan una morfología más fina y evitan fenómenos de coalescencia de la fase dispersa. Bataille [1987] utilizó como agente compatibilizante pequeñas cantidades de un copolímero de polipropileno con ácido acrílico, atenuando en parte el descenso de los valores de la resistencia provocados por la presencia de PET.

El empleo de un copolímero de injerto de polipropileno con anhídrido maleico de bajo peso molecular, ha comportado mejoras en la resistencia a tracción y la rigidez, aunque se aprecia una pérdida de tenacidad [Cheung 1997, Yoon 1998]. Asimismo, Yoon [1998] observó una mejora de la dispersión de la fase de PET con la presencia de MAPP, así como evidencias de la reacción de los grupos éster del PET con los grupos carboxilo del anhídrido maleico a través de un análisis dinámico-mecánico. Por su parte, copolímeros de polipropileno con derivados del anhídrido maleico [Pang 2000], mostraron su efectividad como agentes compatibilizantes, evidenciando mejoras de las propiedades mecánicas a tracción y a impacto, así como una reducción global de tamaños de la fase dispersa de PET.

El empleo de copolímeros de injerto de polipropileno con glicidilmetacrilato [Champagne 1999] ocasionó un cambio en la forma fibrilar de la fase dispersa de PET, presentando por el contrario una forma esférica, acompañada de una reducción de tamaño global. Además, se observó un mayor desarrollo de ductilidad sin que la rigidez se viese reducida, así como una menor permeabilidad. El empleo de copolímeros de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) con glicidilmetacrilato también ha mostrado una cierta eficacia en la compatibilización de mezclas PP/PET [Heino 1997].

En mezclas de PET/PP con mayor porcentaje de PET, se comprobó la efectividad como agente compatibilizante de copolímeros de anhídrido maleico injertado en polipropileno (MAPP), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS-g-MA) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE-g-MA), observándose una mayor eficacia en el copolímero de SEBS [Papadopoulou 2000]. La incorporación de un elastómero termoplástico equiparó la acción compatibilizante del MAPP a la del SEBS-g-MA.

CAPÍTULO 2
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo, se realiza una revisión teórica de aspectos concernientes a la cristalización de polímeros, así como de su respuesta mecánico-dinámica. A continuación se expone una revisión de una serie de modelos empíricos y semiempíricos que evalúan la rigidez y resistencia de materiales compuestos. Finalmente, se desarrollan brevemente los principios del cuerpo teórico de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal, integral J y del Trabajo Esencial de Fractura.

2.1. CRISTALIZACIÓN DESDE EL ESTADO FUNDIDO

Las moléculas de ciertos polímeros tienen la habilidad de cristalizar. La extensión de esta cristalización depende de su microestructura molecular. La principal característica de los polímeros cristalinos que los distingue de otros sólidos cristalinos es que son sólo *semicristalinos*, coexistiendo una fase cristalina y una fase amorfa.

La cristalización es el proceso en el que una estructura ordenada se genera a partir de una fase desordenada, usualmente un fundido o una disolución. Cuando la temperatura de un polímero en estado fundido se reduce hasta la temperatura de fusión, existe una tendencia por parte de las cadenas enmarañadas del fundido a alinearse y formar regiones ordenadas llamadas núcleos, en el proceso conocido como nucleación. El

segundo paso en el proceso de cristalización es el crecimiento, donde el núcleo del cristal crece por la adición de nuevas cadenas. Por lo tanto, la cristalización es un proceso que tiene lugar en dos fases, nucleación y crecimiento, que se consideran por separado.

En un proceso de cristalización desde el fundido, el ordenamiento molecular tiene lugar a través de la formación de estructuras de cadenas plegadas, denominadas lamelas que a menudo se agregan formando una supraestructura denominada esferulita. Éstas pueden ser vistas como agregados esféricos de lamelas que se originan a partir de un centro común y crecen en forma radial, tal y como se muestra en la Figura 2.1. El crecimiento de las esferulitas se detiene cuando entran en contacto esferulitas adyacentes. La forma esférica es el resultado de la ramificación de las lamelas en puntos de dislocación. Las dimensiones típicas de las esferulitas son del orden de micras y en algunos casos de milímetros, por lo que pueden ser observadas mediante microscopía óptica.

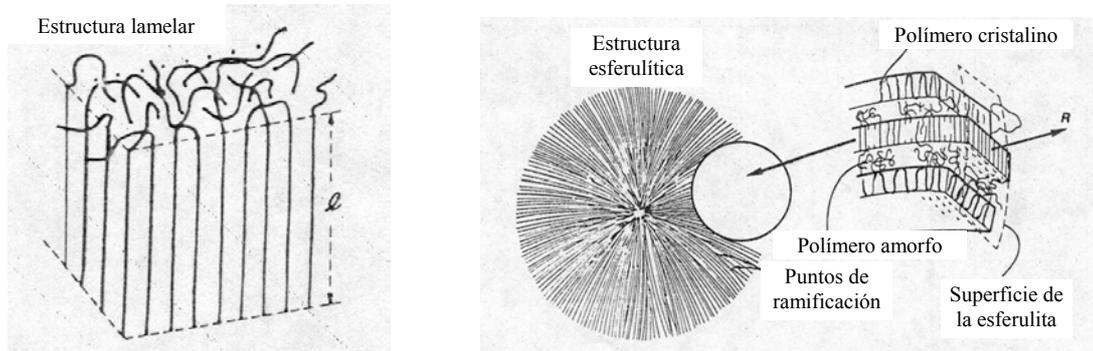


Figura 2.1. Estructura lamelar y esferulítica (tomada de [Cowie 1993]).

El proceso de nucleación puede ser clasificado como homogéneo o heterogéneo. La nucleación homogénea ocurre como resultado de fluctuaciones aleatorias de la ordenación de la fase subenfriada. Aunque este proceso ha sido analizado en detalle desde un punto de vista teórico, se cree que en la mayoría de casos de cristalización a partir del estado fundido, la nucleación tiene lugar de modo heterogéneo, inducida por sustancias extrañas (partículas o impurezas, aditivos). Estos agentes nucleantes extraños reducen la barrera de energía libre necesaria para la formación de una nueva fase. El

número de núcleos formado depende, manteniendo otros factores constantes, de la temperatura de cristalización. A bajos subenfriamientos, la nucleación tiende a ser esporádica y durante la cristalización del fundido se forma un número relativamente pequeño de esferulitas grandes. Por otro lado, cuando se incrementa el grado de subenfriamiento, se forman muchos más núcleos y se obtiene un gran número de esferulitas pequeñas.

Avrami [1939] intentó explicar la fenomenología del proceso de cristalización a partir de las variaciones del grado de cristalinidad en función del tiempo:

$$\lambda(t) = 1 - \exp(-\Gamma (T_c) t^n) \quad (2.1)$$

donde λ es la cristalinidad relativa a un tiempo t , n el índice de Avrami, que proporciona información sobre la geometría del cristal, T_c la temperatura de cristalización, y Γ la constante de velocidad de cristalización isotérmica, que contiene las velocidades de nucleación y de crecimiento cristalino. Esta ecuación puede expresarse de forma logarítmica, obteniendo una representación lineal, con k como valor constante:

$$\ln[-\ln(1 - \lambda(t))] = n \ln(t) + \ln(k) \quad (2.2)$$

El análisis de Avrami explica bastante bien la fenomenología de la cristalización, aunque no proporciona información sobre el proceso molecular involucrado en la nucleación y el crecimiento de los cristales. Ha habido muchos intentos de desarrollar teorías que expliquen dichos aspectos. Algunas de las teorías son altamente sofisticadas e implican tratamientos matemáticos laboriosos. Hasta la fecha, ninguna de ellas ha podido explicar completamente todos los aspectos de la cristalización de polímeros. Cualquier teoría que se proponga debe explicar una serie de observaciones experimentales, que se detallan a continuación.

En primer lugar, los cristales de polímeros son normalmente delgados y lamelares cuando son cristalizados desde disoluciones o desde el estado fundido. Asimismo, se ha

encontrado que el espesor lamelar es proporcional al inverso del grado de subenfriamiento. Por otro lado, durante la cristalización tiene lugar un plegamiento de cadenas desde la disolución, y probablemente ocurra en una cierta extensión durante la cristalización desde el fundido. Finalmente, las velocidades de crecimiento de los cristales son muy dependientes de la temperatura de cristalización y de la masa molecular del polímero.

La aproximación más aceptada es la desarrollada por Lauritzen [1960] y Hoffman [1961], que se basa en el concepto de un proceso controlado cinéticamente. Los autores exponen que el rango de cristalización de un polímero se divide en tres regiones o regímenes que están gobernados por las velocidades de dos procesos, denominados nucleación secundaria y crecimiento cristalino. En el régimen I, se forma un núcleo en una superficie y el crecimiento cristalino continúa en los contornos de ese primer cristal. En el régimen II, se forman varios núcleos simultáneamente que se extienden a lo largo de una superficie para dar lugar a nuevas capas cristalinas. En el régimen III, la velocidad de nucleación secundaria es tan grande que supera un crecimiento bidimensional, lo que da lugar a una superficie plegada no plana. El desarrollo teórico del modelo conduce a la determinación de la temperatura de fusión del cristal (T_m), determinada por:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l' \Delta H_m^\infty} \right) \quad (2.3)$$

donde σ_e es la energía libre superficial por unidad de área, l' el espesor lamelar, T_m^0 la temperatura de fusión en el equilibrio y ΔH_m^∞ la entalpía de fusión de un cristal infinito. La teoría de Lauritzen-Hoffman también predice que el espesor lamelar inicial (l_0) de un cristal de polímero se relaciona con el grado de subenfriamiento (ΔT):

$$l_0 = \frac{2\sigma_e T_m}{\Delta H_m^\infty \Delta T} \quad (2.4)$$

2.2. CRISTALIZACIÓN NO ISOTÉRMICA EN PRESENCIA DE SUBSTRATOS. APROXIMACIÓN DE DOBREVA Y GUTZOW

En muchos casos, modelos isotérmicos como el de Avrami son accesibles experimentalmente solamente en un rango de temperaturas estrecho, que a menudo se encuentra a temperaturas superiores a las que la cristalización ocurre durante el procesado. Así pues, la modelización de la cristalización a través de aproximaciones no isotérmicas ha sido sujeto de estudio.

Dobreva y Gutzow [Dobreva 1993] desarrollaron un procedimiento de cristalización no isotérmica que se basa en una aproximación teórica de la ecuación de Avrami a procesos dinámicos. Dichos autores relacionan la constante de velocidad (Γ) de la teoría de Avrami con la velocidad de crecimiento lineal (Λ) y la velocidad de nucleación (I) según una ley del tipo:

$$\Gamma(T) = \kappa \Lambda^{n-1} \Pi \quad (2.5)$$

donde κ es un factor geométrico vinculado a la naturaleza de los núcleos.

La dependencia de la velocidad de nucleación (Π) a partir del fundido con la temperatura, la proporciona la teoría clásica de formación de una fase:

$$\Pi(T) = cte \left(\frac{I}{\eta'} \right) \exp \left(\frac{A_{K3}}{kT} \right) \quad (2.6)$$

donde A_{K3} es el trabajo termodinámico de formación tridimensional de un núcleo, η' la viscosidad del fundido y k es la constante de Boltzmann. En su desarrollo final, los autores llegan a la siguiente relación para condiciones de nucleación esporádica:

$$\log q \approx cte - \frac{D}{2.3 \Delta T^2} \quad (2.7)$$

donde q es la velocidad de enfriamiento, ΔT es el subenfriamiento, mientras que D :

$$D = \frac{16 \pi \sigma_e^3 V_m^2}{3 k T_m \Delta S_m^2 n} \quad (2.8)$$

donde σ_e es la energía libre superficial de la interfase cristal-fundido, V_m es el volumen molar del fundido, ΔS_m la entropía molar del fundido y n es el exponente de Avrami.

Se define la actividad de la carga (ϕ) como la relación entre los trabajos de nucleación tridimensional del material con y sin agente nucleante, A_{K3}^* y A_{K3}^0 , respectivamente:

$$\phi = \frac{A_{K3}^*}{A_{K3}^0} \quad (2.9)$$

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

$$\phi = \frac{A_{Ke}^*}{A_{K3}^0} = \frac{D^*}{D^0} \quad (2.10)$$

y el mismo desarrollo teórico, aplicado al polímero cargado, conduce a:

$$\log q \approx cte - \frac{D^* \phi}{2.3 \Delta T^2} \quad (2.11)$$

donde los superíndices $*$ y 0 corresponden al polímero con y sin agente nucleante respectivamente. El valor de D se obtiene mediante la representación de los valores de $\log q$ frente a $1/\Delta T^2$, que deberían ajustarse a una línea recta. Un menor valor de ϕ corresponde a una mayor actividad de nucleación.

2.3. VISCOELASTICIDAD. RESPUESTA MECÁNICO-DINÁMICA

La técnica del análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA) utiliza una deformación alternante (ensayos dinámicos), para estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros. Los ensayos de esta técnica permiten conocer la tensión sinusoidal desfasada que origina una deformación igualmente sinusoidal a la que se somete la probeta en función del tiempo o de la temperatura.

Si una deformación sinusoidal se aplica a un elemento, la deformación en cada instante viene dada por:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \operatorname{sen} \omega t \quad (2.12)$$

donde ε_0 es la deformación máxima aplicada, ω es la frecuencia angular y t el tiempo. Puesto que el material no responde instantáneamente al nivel de la deformación aplicada, la tensión resultante se retrasa con respecto a la deformación en una cantidad que depende del comportamiento viscoelástico:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \operatorname{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.13)$$

donde σ_0 es la tensión máxima y δ el ángulo de fase. La forma matemática más cómoda de analizar las experiencias dinámicas es utilizando expresiones complejas y un módulo de elasticidad complejo (E^*), del que se estudian por separado la parte real y la parte imaginaria. Así, la tensión retardada se puede expresar como:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \operatorname{sen} \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \operatorname{sen} \delta \quad (2.14)$$

El módulo en fase o de almacenamiento (E') y la parte imaginaria o módulo de pérdidas (E'') se expresan como:

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (2.15)$$

$$E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (2.16)$$

E' y E'' dependen de la frecuencia pero no del tiempo. Ambos caracterizan la respuesta del material ante una perturbación que está continuamente cambiando de signo. E' representa la energía que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable. E'' representa la energía que el material disipa irreversiblemente. La deformación impuesta se convierte en el polímero en movimientos moleculares de sus cadenas, que modifican su conformación para adaptarse a la perturbación. Este movimiento ocurre con una cierta fricción interna, por lo que parte de la energía entregada se disipa en calor y es irre recuperable.

Se define asimismo el parámetro denominado factor de pérdidas, que proporciona información sobre las pérdidas viscoelásticas del material:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.17)$$

Para estudiar las transiciones asociadas a los diferentes tipos de movimientos, se pueden efectuar barridos a diferentes frecuencias manteniendo constante la temperatura, obteniéndose el llamado espectro de frecuencias. Usualmente se trabaja entre frecuencias comprendidas entre 0.1 y 1 Hz. También se pueden realizar barridos variando la temperatura con una frecuencia constante, y es en este caso cuando se puede hablar en sentido estricto de ensayos de análisis térmico mecánico-dinámico.

2.4. RIGIDEZ Y RESISTENCIA DE MATERIALES COMPUESTOS

La formulación de modelos teóricos y semiempíricos para la estimación cuantitativa del módulo de Young de materiales compuestos se ha llevado a cabo a través de relaciones analíticas generales por aplicación de la teoría de la elasticidad, o bien mediante expresiones empíricas o semiempíricas. A continuación se presentan algunas de estas aproximaciones para materiales compuestos con partículas rígidas esféricas.

Una primera aproximación del valor del módulo de Young puede realizarse con la ley de las mezclas [Timoshenko 1949], considerando que las propiedades del compuesto se situarán entre las respuestas de dos modelos básicos. En el primer caso, se asume que las dos fases están sometidas a las mismas condiciones de deformación, mientras que en el segundo caso se consideran condiciones de isotensión. La aplicación de estos modelos proporciona los límites superior e inferior, entre los cuales se encontrará el módulo de Young. Las expresiones matemáticas para ambos límites son las siguientes:

$$E_c = E_p V_p + E_m (1 - V_p) \quad \text{Límite superior (isodeformación)} \quad (2.18)$$

$$E_c = \frac{E_m E_p}{E_m V_p + E_p (1 - V_p)} \quad \text{Límite inferior (isotensión)} \quad (2.19)$$

Donde E_c , E_m y E_p son respectivamente los módulos de Young del compuesto, de la matriz y de la partícula, mientras que V_p es la fracción en volumen de partículas.

Kerner desarrolló una de las teorías que ha sido utilizada en mayor medida para la predicción del módulo de Young de polímeros cargados con partículas esféricas. La relación de Kerner [1956] considera las partículas como esferas dispersadas en la matriz y perfectamente adheridas a ella. En la región intermedia, las propiedades del material varían gradualmente entre los límites correspondientes a la partícula y a la matriz respectivamente. Las expresiones de Kerner fueron adaptadas por Nielsen para facilitar

su aplicación en la determinación del módulo de Young de materiales compuestos con partículas esféricas [Nielsen 1970]:

$$E_c = E_m \frac{1 + AZV_p}{1 - ZV_p} \quad (2.20)$$

donde las constantes A y Z se determinan a partir de las propiedades elásticas de los componentes del material mediante las siguientes expresiones, donde ν_m es el coeficiente de Poisson de la matriz:

$$A = \frac{7 - 5\nu_m}{8 - 10\nu_m} \quad (2.21)$$

$$Z = \frac{\frac{E_p}{E_m} - 1}{\frac{E_p}{E_m} + A} \quad (2.22)$$

La ecuación 2.20 fue modificada por Lewis y Nielsen [Lewis 1974], mediante la introducción de un término (Ψ) que depende de la fracción de volumen efectiva y de la fracción de máximo empaquetamiento de las partículas [Vollenberg 1989]:

$$E_c = E_m \frac{1 + ACV_p}{1 - C\Psi V_p} \quad (2.23)$$

El desarrollo de modelos sobre la resistencia de compuestos cargados no ha sido tan extensivo como en el caso del módulo de Young, debido a que en los materiales compuestos, las magnitudes de resistencia son muy dependientes de la variación de las propiedades de los componentes individuales, como son la forma y el tamaño de las inclusiones o la resistencia a la cizalla interfacial, entre otras. Además, las imperfecciones del compuesto (cavidades, fisuras, etc.) influyen en mayor medida que en el caso del módulo de Young.

En este sentido, tal y como se ha comentado, la adhesión interfacial entre la partícula y la matriz es uno de los factores más importantes que afectan al comportamiento mecánico de los materiales cargados. Cuando existe una pobre adhesión (o una adhesión nula) entre la matriz y la carga, la capa interfacial no puede transferir tensiones eficazmente. Es por ello, que puede asumirse que la resistencia de un compuesto cargado viene determinada por la sección efectiva de matriz [Nicolais 1971, Jančář 1992] capaz de soportar el esfuerzo $(1-V_p)$. Si se asume que la resistencia es una función potencial con respecto a la fracción en volumen de partículas, llegamos a la siguiente expresión:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - xV_p^j) \quad (2.24)$$

donde σ_c y σ_m son la resistencia del compuesto y de la matriz respectivamente, mientras que las constantes x y j están relacionadas con la concentración de tensiones, el grado de adhesión y la geometría de las partículas. Para compuestos con partículas esféricas con adhesión nula entre carga y matriz, y suponiendo rotura por fractura aleatoria, la ecuación 2.24 toma la siguiente forma, denominada generalmente como ecuación de Nicolais-Narkis [Nicolais 1973]:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - 1.21V_p^{2/3}) \quad (2.25)$$

Jančář supuso que la concentración de tensiones depende del contenido de partículas, siendo la reducción de la sección efectiva de la matriz el principal factor que afecta a la resistencia del material compuesto [Jančář 1992], por lo que propuso una modificación de la ecuación 2.25:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - 1.21V_p^{2/3}) Q \quad (2.26)$$

donde Q representa el factor de reducción de resistencia, que puede ser determinado por análisis de elementos finitos, cuyo valor varía entre 0.2 y 1.0 para elevados y bajos porcentajes de carga respectivamente.

En el caso de que exista un pequeño grado de adhesión interfacial entre la matriz y las inclusiones rígidas (adhesión interfacial entre pobre y buena), la interfase puede transferir una pequeña parte de la tensión cuando la deformación de la matriz es muy pequeña. Entonces, se producirá un despegue de las partículas del seno de la matriz, acompañado de un incremento en la deformación del compuesto (o de la tensión). Por lo tanto, la resistencia a tracción debería ser la contribución de la resistencia de la adhesión y del despegue de partículas, por lo que el valor del parámetro x de la ecuación 2.24 es menor que 1.21, mientras que j será igual a 1 cuando la muestra falle por fractura planar.

Cuando la interfase entre la matriz y la carga presente un grado de resistencia bajo, puede derivarse una ecuación con la siguiente forma [Liang 2000]:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - 1.21 \sin^2 \varphi V_p^{2/3}) \quad (2.27)$$

donde φ es el ángulo de medio despegue. De acuerdo con los resultados reportados por Dekkers [1985] y Lu [1992], φ tiene un valor aproximado de 70° para partículas esféricas, por lo que la ecuación 2.27 se reescribe como:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - 1.07 V_p^{2/3}) \quad (2.28)$$

2.5. LA MECÁNICA DE LA FRACTURA

La Mecánica de la Fractura constituye un cuerpo teórico cuyo objetivo primordial es el establecimiento de criterios de fallo que sean independientes de la geometría de la pieza e idealmente de las condiciones de ensayo.

El estudio de la fractura de aquellos materiales que siguen la ley de Hooke corresponde a la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM), cuya principal hipótesis se basa en que el material se comporta como un sólido lineal y elástico. Sin embargo, se ha demostrado que dicho análisis es también aplicable a materiales que, aún exhibiendo deformaciones inelásticas en las cercanías de la grieta, muestran un comportamiento global de tipo elástico, en el que las deformaciones plásticas quedan confinadas en una región muy pequeña y localizada.

Para aquellos materiales en los que exista una deformación plástica extensiva confinada en los alrededores de la grieta, la modelización del proceso de fractura mediante la LEFM no es posible. En este caso se debe realizar un estudio elastoplástico del proceso de fractura.

2.5.1. *Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM)*

Se han desarrollado dos criterios diferentes para el análisis de la propagación de grieta en cuerpos elástico-lineales, diferentes en su concepción, aunque se encuentran relacionados. Por un lado, se encuentra el criterio basado en el campo de intensidad de tensiones existente en la vecindad de la punta de la grieta, mientras que por otro lado el fenómeno de inicio de propagación de grieta se basa en la medida de la energía disponible en el cuerpo para incrementar la extensión de la grieta.

2.5.1.1. Criterio tensional

El criterio tensional se basa en las concentraciones de tensiones que se producen alrededor de la punta de la grieta, y se considera que la fractura ocurre cuando el denominado factor de intensidad de tensiones (K) alcanza un valor crítico K_C , que se define como:

$$K_C = \sigma_y Y \sqrt{a_c} \quad (2.29)$$

donde σ_y es la tensión de cedencia del material, a_c es el tamaño crítico de grieta e Y un factor geométrico que depende de la geometría de la probeta. Las expresiones del factor geométrico Y , para diferentes casos prácticos, pueden encontrarse en la literatura [Broek 1987]. La estandarización de los procedimientos experimentales para la determinación de K_C ha llevado a la elaboración de una versión modificada de la norma para metales adaptada a polímeros [ESIS 1990].

2.5.1.2. Criterio energético

El criterio energético establece que la propagación de una grieta tiene lugar cuando la energía disponible para el crecimiento de la misma es suficiente como para superar la resistencia que opone el material a su extensión. Esta resistencia se concreta en la energía asociada a la creación de nuevas superficies, al trabajo de deformación plástica, o a cualquier otro tipo de energía disipativa implícita en la propagación de la grieta.

Se define la tasa de liberación de energía (G) como una medida de la energía necesaria para la extensión de la grieta por unidad de área. Para una probeta deformada de forma totalmente elástica, puede definirse según:

$$G = - \frac{1}{B} \frac{dU}{da} \Big|_{\Delta} \quad (2.30)$$

donde B es el espesor de probeta, dU es la energía disponible, da es la propagación de la grieta y Δ el desplazamiento. Según la LEFM, la fractura inestable ocurre cuando G alcanza un valor crítico, G_C .

2.5.1.3. Consideraciones sobre los criterios tensional y energético

En un sólido, una grieta puede ser sometida a tres modos diferentes de aplicación de la tensión: apertura, cizalla y desgarro. En este sentido, el modo I indica sollicitación de apertura, que es el más importante técnicamente ya que conduce a fracturas con mayor facilidad [Kinloch 1983].

Debido a que K define totalmente el campo tensional alrededor de la grieta, Irwin [1964] propuso que la condición $K > K_{IC}$ fuese un criterio de fractura, siendo K_{IC} la tenacidad a fractura en modo I. De igual modo se define el criterio de fractura $G > G_{IC}$, siendo G_{IC} la tasa crítica de liberación de energía en modo I.

Asimismo, los valores del parámetro K están sujetos a variaciones dependiendo del espesor de la pieza. En general, el valor crítico de tenacidad es mayor en condiciones de tensión plana (espesores reducidos) [Kinloch 1983], que en deformación plana (espesores grandes), debido a las mayores restricciones a la contracción existentes en el segundo caso, ya que el estado de tensiones dominante en la fractura en condiciones de deformación plana reduce la deformabilidad. Además de ser un parámetro más conservador, el valor crítico de tenacidad a fractura en deformación plana teóricamente no depende del espesor de la pieza a partir de un determinado valor. Por este motivo, el valor de K_{IC} en condiciones de deformación plana es el que se suele considerar a efectos de diseño.

Para asegurar condiciones de deformación plana en la probeta empleada, se suele utilizar el siguiente criterio geométrico [Brown 1966]:

$$B, a(W - a) \geq 2.5 \frac{K_{IC}^2}{\sigma_y^2} \quad (2.31)$$

donde B y W son el espesor y la anchura de la probeta respectivamente. Las condiciones de deformación plana son necesarias para asegurar un valor representativo de K_{IC} . Sin embargo, de no cumplirse el criterio geométrico no se invalida necesariamente la aplicación de la LEFM, siempre que la zona deformada plásticamente sea pequeña con respecto a las dimensiones de la probeta.

Por otro lado, se ha demostrado que cuando el factor de intensidad de tensiones alcanza un valor crítico, de igual manera ocurre con la tasa crítica de liberación de energía, sobreviniendo la fractura en el momento en el que en la punta de la grieta exista una distribución crítica de tensiones o se alcance un valor crítico de la energía almacenada [Irwin 1964]. Es posible expresar para condiciones de deformación plana la siguiente equivalencia:

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (2.32)$$

donde ν es el coeficiente de Poisson del material.

2.5.1.4. Expresiones de K_{IC} y G_{IC} para la geometría de flexión por tres puntos

El factor crítico de intensidad de tensiones en modo I (K_{IC}) puede calcularse para una geometría de flexión por 3 puntos a partir de la carga medida en el instante de inicio de la propagación de la grieta (P_Q) mediante la relación:

$$K_{IC} = f \frac{P_Q}{BW^{1/2}} \quad (2.33)$$

donde B y W son el espesor y la anchura de la probeta respectivamente, y f es un factor geométrico de calibración que depende del cociente entre la profundidad de la entalla (a) y la altura de la probeta. Esta relación es válida para una distancia entre apoyos (S) equivalente a $4W$. La expresión f toma la forma:

$$f = 6x^{1/2}Y(x) \quad (2.34)$$

donde $x=a/W$ e $Y(x)$ se expresa como:

$$Y(x) = \frac{1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)}{(1+2x)(1-x^2)} \quad (2.35)$$

Asimismo, se estima la tasa crítica de liberación de energía en modo I (G_{IC}) como:

$$G_{IC} = \frac{U_Q}{BW\Phi} \quad (2.36)$$

donde U_Q es la energía elástica almacenada por la probeta en el instante de iniciación de la propagación, que puede ser medida experimentalmente, y Φ es un factor de calibración de la energía relacionado con la flexibilidad (C) y las dimensiones de la probeta:

$$\Phi = \frac{C}{d(a/W)} \quad (2.37)$$

Plati y Williams desarrollaron las ecuaciones adecuadas a la geometría SENB [Plati 1975]. Cuando S/W es igual a 4, Φ puede calcularse mediante las siguientes relaciones:

$$\Phi = \frac{A + 18.64}{\frac{dA}{dx}} \quad (2.38)$$

donde A y dA/dx son respectivamente:

$$A = \frac{16 x^2}{(1-x)^2} [8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 - 25.672x^5] \quad (2.39)$$

$$\frac{dA}{dx} = \frac{16 x^2}{(1-x)^2} [33.717 + 159.232x - 338.856x^2 + 339.26x^3 - 128.36x^4] + \dots \quad (2.40)$$

$$\dots + 16 [8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 - 25.672x^5] \left[\frac{2x(1-x) + 2x^2}{(1-x)^3} \right]$$

2.5.2. Integral J

Como se ha comentado anteriormente, la LEFM sólo es aplicable en aquellos materiales en los que el tamaño de la zona plástica que se genera en la punta de la grieta es muy pequeño en comparación con las dimensiones de la probeta. Los requerimientos dimensionales de la probeta establecidos por la ecuación 2.31 no son fáciles de satisfacer en muchos casos, por lo que en éstos el concepto de la tasa crítica de liberación de energía deja de ser un criterio apropiado para medir la tenacidad a la fractura de numerosos polímeros termoplásticos [Forman 1965]. En estos casos, la cuantificación de los parámetros críticos de la fractura debe tener en cuenta la pérdida de linealidad entre la tensión y la deformación en la punta de la grieta.

Esta problemática ha conducido al desarrollo de un análisis elastoplástico de la fractura, basado en el concepto de la integral J [Rice 1968], que intenta representar cuantitativamente el momento en el que una grieta comienza a propagarse de manera estable en el seno de un material bajo una serie de condiciones tensionales, geométricas

y ambientales establecidas. Dicho concepto permite también, en muchos casos, la utilización de probetas de materiales cuyas dimensiones no permiten satisfacer los requerimientos de la LEFM.

La integral J se define [Rice 1968] como una integral de contorno independiente del camino, que expresa la energía por unidad de área necesaria para crear nuevas superficies de fractura en un cuerpo sometido a la acción de una carga, que contiene una grieta. Físicamente, la integral J puede ser considerada como la diferencia de energía potencial entre dos probetas solicitadas de forma idéntica con diferente longitud de grieta (a), en cuyo caso se expresa como:

$$J = -\frac{1}{B} \frac{dU}{da} \quad (2.41)$$

siendo B el espesor del cuerpo sometido a sollicitación, U la energía potencial que puede ser obtenida a partir del área bajo la curva fuerza-desplazamiento y a es la longitud de la grieta. Este término puede expresarse como la suma de dos componentes [Sumpter 1973]:

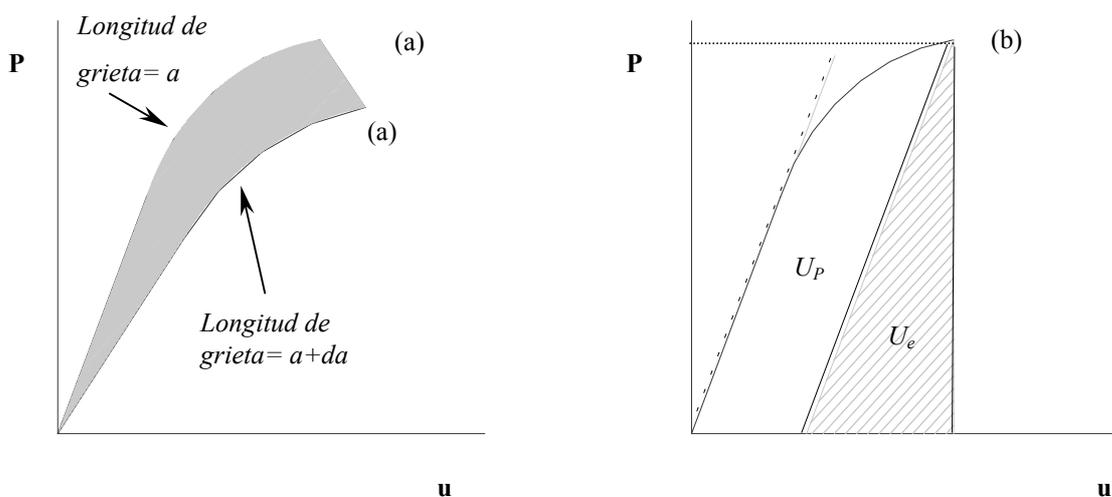


Figura 2.2. Comportamiento elastoplástico. (a) Determinación de la energía potencial por crecimiento de grieta y (b) separación de las contribuciones elástica y plástica.

$$J_0 = J_e + J_p = \frac{\eta_e U_e}{B(W - a_0)} + \frac{\eta_p U_p}{B(W - a_0)} \quad (2.42)$$

donde J_0 es el valor de J inicial, calculado sin considerar crecimiento de grieta, J_e es la componente elástica, relacionada con la contribución elástica de la energía consumida en el proceso (U_e) y J_p es la componente plástica, que corresponde a los procesos de disipación de energía (U_p), tal y como se muestra en la Figura 2.2. Los parámetros η_e y η_p son los factores de trabajo elástico y plástico respectivamente, W es la anchura de probeta y a_0 es la longitud inicial de grieta.

En probetas SENB, cuando $0.4 \leq a_0/W \leq 0.6$, tanto η_e como η_p toman un valor igual a 2, y la ecuación 2.42 se simplifica:

$$J_0 = \frac{2U}{B(W - a_0)} \quad (2.43)$$

siendo U la energía total, calculada como el área bajo la curva fuerza-desplazamiento.

Esta simplificación es de una particular importancia práctica, ya que no obliga a distinguir entre U_e y U_p para el cálculo de J_0 . La expresión anterior se corrige para considerar el crecimiento de grieta [ESIS 2000], tomando la siguiente forma para geometría SENB:

$$J = \frac{2U}{B(W - a_0)} \left(1 - \frac{(1.5 - \Delta a)}{(W - a_0)} \right) \quad (2.44)$$

2.5.3. Trabajo Esencial de Fractura

Una alternativa al concepto de la integral J es el Trabajo Esencial de Fractura (EWF), mucho más simple desde un punto de vista experimental y con unas bases teóricas sólidas. El concepto del EWF se presenta como una herramienta muy útil para estudiar la fractura de materiales dúctiles que se deforman con elevada plasticidad, en particular, polímeros dúctiles en forma de lámina o película.

Según Broberg [1968], durante la fractura de una probeta de doble entalla (DDENT) a tracción, el trabajo total de fractura (W_f) se lleva a cabo en dos zonas distintas, la zona interior de proceso y la zona plástica exterior, tal y como se muestra en la Figura 2.3.

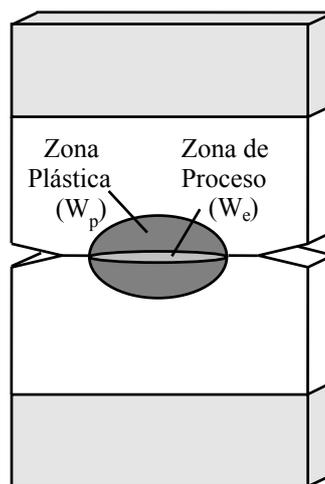


Figura 2.3. Esquema de la probeta de doble entalla (DDENT), donde se indican las zonas de disipación de energía (tomada de [Ferrer-Balas 2001]).

Durante el proceso de fractura, una gran parte de la energía involucrada no está directamente asociada al mismo. Únicamente el trabajo que se invierte en la zona interior de proceso es una constante propia del material, por lo que es necesario separar el trabajo total de fractura, W_f , en dos términos: el trabajo esencial de fractura (W_e) y el trabajo no esencial de fractura, llamado también trabajo plástico de fractura (W_p), tal y como se indica en la ecuación 2.45:

$$W_f = W_e + W_p \quad (2.45)$$

Físicamente, W_e es el trabajo requerido para la creación de dos nuevas superficies. El desarrollo teórico del modelo de fractura fue publicado por Cotterell [1982] y posteriormente revisado por Mai [1993].

De forma experimental, se comprueba que W_e es esencialmente una energía superficial, y consecuentemente proporcional a la longitud de ligamento (l). El segundo término, que representa una energía correspondiente a un volumen, es proporcional al cuadrado de la longitud de ligamento (l^2). De este modo, el trabajo total de fractura puede expresarse como:

$$W_f = w_e l t + \beta w_p l^2 e \quad (2.46)$$

y su valor específico (por unidad de área de ligamento):

$$w_f = w_e + \beta w_p l \quad (2.47)$$

donde w_e es el trabajo esencial específico (por unidad de área), w_p es el trabajo no esencial específico (por unidad de volumen), l es la longitud de ligamento, e es el espesor de la probeta y β es un factor de forma relacionado con la geometría de la zona plástica. Asumiendo que w_e es una constante del material y que w_p y β son independientes de l , al representar w_f en función de l se obtiene una relación lineal según la ecuación 2.47, que permite la determinación de w_e (ordenada en el origen) y βw_p (pendiente del ajuste).

CAPÍTULO 3
MATERIALES

CAPÍTULO 3

MATERIALES

En este capítulo se presentan las principales características de los materiales que se han utilizado en la presente tesis.

3.1. POLIPROPILENO

El polipropileno isotáctico es un termoplástico semicristalino que se encuentra dentro de los materiales termoplásticos de mayor consumo, debido a su bajo coste y gran versatilidad, habiendo experimentado un notable crecimiento en los últimos años. Posee entre otras características una buena resistencia química, buen aislamiento eléctrico y una relativa facilidad de transformación.

Los trabajos de Natta [Moore 1996] fueron decisivos para la relevancia industrial que hoy en día posee el polipropileno isotáctico. En 1954, Natta desarrolló, a partir de los catalizadores descritos por Ziegler en el año 1953, los catalizadores capaces de producir polipropilenos de elevado peso molecular, además de un alto control de la tacticidad. Es este elevado control del proceso el que suscita que sea el polipropileno isotáctico el grado de mayor interés industrial con respecto a las configuraciones sindiotáctica y atáctica, debido a sus mejores propiedades mecánicas, que se derivan de una mayor cristalinidad. En la Figura 3.1 aparece representada la fórmula estereoquímica del polipropileno homopolímero isotáctico:

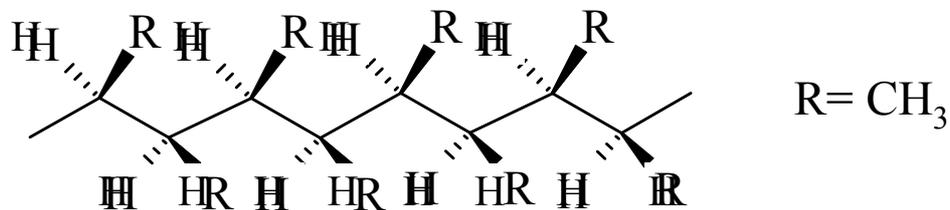


Figura 3.1. Fórmula estereoquímica del polipropileno homopolímero isotáctico.

3.1.1. Polimorfismo

La geometría de la celda unitaria del polipropileno depende de varios factores, como pueden ser la tacticidad, o las condiciones de transformación (presión, temperatura, velocidad de enfriamiento, grado de cizalladura). Se han encontrado 4 conformaciones espaciales de las cadenas de polipropileno homopolímero isotáctico en la red cristalina:

- Monoclínica (α)

Las dimensiones de la celda unitaria monoclínica son las siguientes: $a=0.666$ nm, $b=2.078$ nm, $c=0.6495$ nm, con ángulos $\alpha=\gamma=90^\circ$ y $\beta=99.62^\circ$. Esta estructura se organiza en diferentes microestructuras lamelares y esferulíticas. La simetría radial de las esferulitas es la causante de su birrefringencia positiva, negativa o mixta, que depende de la diferencia entre los índices de refracción en la dirección radial y tangencial de la esferulita. Es posible la observación en forma de cruz de Malta bajo luz polarizada [Varga 1992] de esferulitas con birrefringencia positiva o negativa. La forma α del polipropileno es la que se obtiene bajo condiciones normales de transformación [Maier 1998]. La temperatura de fusión de equilibrio (T_m^0) de esta forma se encuentra comprendida entre 185°C y 209°C .

- Hexagonal (β)

De entre las distintas propuestas para las dimensiones de la celda unitaria del β -PP, en la que coinciden varios autores es aquella que considera las siguientes dimensiones: $a=b=1.27$ nm, $c=6.35$ nm, con ángulos $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$ [Cheng 1995]. La forma β exhibe birrefringencia negativa bajo luz polarizada y puede reconvertirse en forma α por calentamiento a través de distintos mecanismos [Varga 1992]. La aparición de esta forma se ve favorecida bajo condiciones de cristalización específicas, como pueden ser el enfriamiento brusco, bajos gradientes de temperatura de enfriamiento, presencia de agentes nucleantes específicos o la aplicación de deformación mecánica [Maier 1998]. Existen trabajos que reflejan que la forma β del PP presenta mayor tenacidad a la fractura que la forma α [Karger-Kocsis 1997-a, Ibadon 1998]. Este fenómeno puede explicarse sobre la base de fenómenos de absorción de energía en la transformación β - α que ocurren durante el proceso de deformación y fractura [Karger-Kocsis 1995-b].

- Triclínica (γ)

Se ha venido considerando que la forma γ del polipropileno presentaba una celda triclínica de dimensiones similares a la forma α , pero estudios recientes [Phillips 1996] asignan su estructura cristalina a una estructura ortorrómbica con lamelas cruzadas no paralelas. Habitualmente, esta forma no se obtiene bajo las condiciones normales de procesado, ya que son necesarios bajos pesos moleculares ($M_n \approx 6000$) y presiones elevadas (a partir de 200 MPa), así como cadenas con defectos regulares producidos por catálisis metalocénica.

- Mesomórfica o esméctica (sm)

La forma sm-PP representa un estado de orden intermedio entre el estado amorfo y el estado cristalino. Esta forma puede aparecer bajo enfriamientos bruscos del material,

asignándosele una estructura hexagonal, probablemente producto de la deformación de la forma α , manteniendo su conformación helicoidal [Basset 1984].

3.1.2. Polipropileno ISPLEN PP050

La denominación *ISPLEN* corresponde a los grados de polipropileno no cargados comercializados por *Repsol Química S.A.* En la presente tesis se ha utilizado un grado de PP homopolímero isotáctico, con referencia comercial *ISPLEN PP050*. En la Tabla 3.1 se presentan sus características generales, facilitadas por el fabricante:

Tabla 3.1. Características generales del grado de polipropileno homopolímero *ISPLEN PP050*.

<i>Material</i>	<i>MFI</i> ⁽¹⁾ (g/10 min)	ρ (g/cm ³)	<i>T</i> _{vicat} ⁽²⁾ (°C)	<i>E</i> _f ⁽³⁾ (GPa)	σ_y ⁽⁴⁾ (MPa)	<i>Resistencia Izod</i> ⁽⁵⁾ (J/m)
PP050	5.8	0.902	153	1.50	35	35

⁽¹⁾ 230°C/2160 g; ⁽²⁾ VST A/50 °C/h; ⁽³⁾ ISO-178; ⁽⁴⁾ 50 mm/min/23°C; ⁽⁵⁾ ISO-180/1A 23 °C

Este es un grado recomendado por el fabricante para diversas aplicaciones tanto de extrusión como de moldeo por inyección. Cabe destacar que debido a la alta sensibilidad del polipropileno a la degradación termo-oxidativa, este grado incorpora un sistema de aditivación antioxidante que minimiza los procesos degradativos durante el procesado.

3.2. COPOLÍMERO DE INJERTO PP-ANHÍDRIDO MALEICO

Entre las vías llevadas a cabo en la industria para producir nuevos materiales poliméricos, se encuentra la introducción de monómeros en las cadenas moleculares del polímero base mediante injerto químico. Este injerto conlleva la reacción entre un polímero y un monómero que contenga un grupo funcional vinilo, que sea capaz de formar injertos en la cadena molecular en presencia de radicales libres, generados por

grupos peróxido [Xanthos 1992]. En este sentido, el injerto de anhídrido maleico vía radicales libres en poliolefinas ha ganado en los últimos años una gran aceptación. Las poliolefinas con anhídrido maleico injertado son hoy en día parte esencial de muchas formulaciones poliméricas, siendo usadas como agentes de acoplamiento, modificadores de impacto y como compatibilizantes de sistemas poliméricos cargados [Moad 1999, Bikiaris 2001].

A pesar del gran número de estudios de injertos de anhídrido maleico en poliolefinas y del éxito comercial de estos compuestos, el mecanismo químico involucrado en el proceso de funcionalización no está muy claro, dependiendo del tipo de poliolefina empleado. En este sentido, está generalmente aceptado que el mecanismo que tiene lugar en la modificación del polipropileno isotáctico se inicia por la escisión de cadenas moleculares vía peróxido [Gaylord 1983], aunque el mecanismo completo de reacción, sigue siendo hoy en día motivo de controversia. La estructura química del copolímero de injerto polipropileno-anhídrido maleico se muestra en la Figura 3.2 [Bettini 2000]:

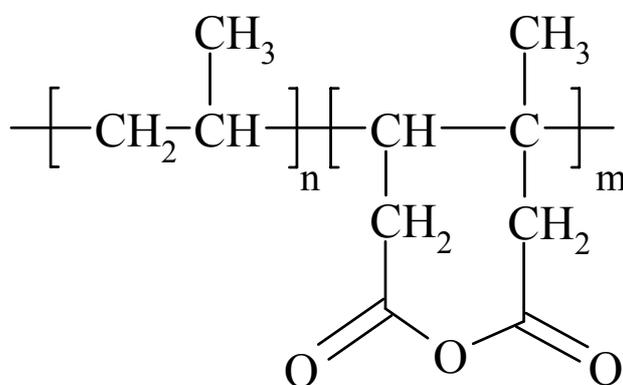


Figura 3.2. Estructura química del copolímero de injerto polipropileno-co-anhídrido maleico (MAPP).

En la presente tesis se ha empleado un copolímero de injerto polipropileno-co-anhídrido maleico suministrado por la empresa *Eastman Chemical S.A.*, con denominación comercial *Epolene G-3003*, con una densidad de 0.912 g/cm³ y una masa molecular en peso de 52000.

3.3 POLIETILENTEREFTALATO

El polietilentereftalato (PET) (poli(oxi-1,2-etanodioxycarbonil-1,4-fenilcarbonilo) es un polímero termoplástico semicristalino, que resulta de la condensación lineal del etilenglicol y el ácido tereftálico o, dependiendo del proceso de polimerización, del dimetiltereftalato. El PET es el material más representativo del grupo de polímeros denominados poliésteres, en los que su característica principal consiste en la presencia de grupos éster en la unidad repetitiva de la cadena principal. La estructura química del PET se presenta en la Figura 3.3:

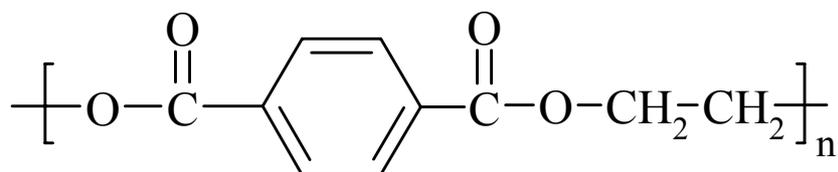


Figura 3.3. Unidad repetitiva del PET.

El PET fue desarrollado por primera vez en el Reino Unido en los primeros años de la segunda guerra mundial para su uso en fibras sintéticas, aunque su desarrollo comercial no llegaría hasta los años 50. En estos momentos, el PET es un material de suma importancia industrial, siendo utilizado mayoritariamente en la producción de fibras sintéticas y en la industria del envasado.

A pesar de la compleja estructura química primaria de este material, sólo se presenta en una forma cristalina triclinica [Werner 1985], con parámetros de red: $a=0.456$ nm, $b=0.549$ nm, $c=1.075$ nm, $\alpha=98.5^\circ$, $\beta=118^\circ$ y $\gamma=112^\circ$. El PET es un material de gran versatilidad, destacando sus excelentes propiedades mecánicas en un amplio intervalo de temperaturas, una buena resistencia química a ácidos minerales y disolventes orgánicos, y unas excelentes propiedades barrera, entre otras.

Si bien el PET tiene la posibilidad de cristalizar, la velocidad de cristalización es lenta si se compara con la de otros polímeros semicristalinos, como por ejemplo el polipropileno. Se encuentran en la industria grados de PET copolímeros, en los que en la cadena molecular se incorporan diferentes monómeros, siendo el más utilizado el ácido isoftálico, para dificultar el proceso de cristalización del PET, obteniendo grados comerciales con diferentes porcentajes de cristalinidad, pudiendo llegar a obtener materiales amorfos dependiendo de las condiciones de transformación.

La presencia de grupos polares (hidroxilo y carboxilo) en los finales de cadena molecular, abre una vía para la utilización de este polímero como agente compatibilizante entre diferentes polímeros, o para mejorar el grado de adhesión en materiales termoplásticos reforzados con fibras o cargas minerales.

En la presente tesis se ha utilizado un grado comercial de polietilentereftalato copolímero, suministrado por la empresa *Catalana de Polímers S.L.*, que responde a la referencia comercial *Extrupet EW36*, de densidad 1.35 g/cm^3 y viscosidad intrínseca de 1.11 dl/g .

3.4 MICROESFERAS DE VIDRIO

La utilización de microesferas de vidrio en materiales plásticos viene justificada por varios aspectos. Esta carga mineral posee una baja relación de área superficial con respecto al volumen, su forma regular favorece el humedecimiento de la carga por parte de la matriz y genera una distribución de tensiones uniforme que facilita la estimación cuantitativa de propiedades. Además, su empleo comporta un menor desgaste de los equipos de procesado. Al tratarse de cargas isotrópicas, mejoran la estabilidad dimensional, ya que no se orientan durante el procesado, tendiendo a disminuir e igualar las contracciones en el sentido de flujo y perpendicular a él. Los tiempos de ciclos en un proceso de moldeo por inyección se ven reducidos por su mayor conductividad térmica y menor calor específico. La principal desventaja de las microesferas de vidrio se encuentra en su relativo alto coste con respecto a las cargas no esféricas, como por ejemplo el talco o la mica, o con forma pseudoesférica, como el carbonato cálcico.

En general, la incorporación de microesferas de vidrio sin tratamiento superficial en el seno de una matriz termoplástica provoca un aumento de la rigidez del compuesto a la vez que reduce la resistencia mecánica del mismo. No obstante, la naturaleza de la superficie del vidrio (que contiene grupos hidroxilo) posibilita el tratamiento superficial de la misma, que en algunos casos puede paliar la caída de resistencia mecánica.

3.4.1. Microesferas de vidrio Microperl 050-20-010

Las microesferas de vidrio utilizadas en la presente tesis fueron suministradas por *Sovitec Ibérica S.A.*, bajo la referencia *Microperl 050-20-010*. La composición (Tabla 3.2), propiedades físicas (Tabla 3.3) y granulometría (Tabla 3.4) han sido facilitadas por el fabricante [Sovitec 1996]. El diámetro medio estimado es de 20 μm . Las microesferas de vidrio fueron suministradas sin tratamiento superficial previo.

Tabla 3.2. Composición porcentual de las microesferas de vidrio *Microperl 050-20-010*.

<i>Componente</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>K₂O</i>
<i>% en peso</i>	70-73	0.5-2	7-11	13-15	3-5	0.2-0.6

Tabla 3.3. Características generales de las microesferas de vidrio *Microperl 050-20-010*.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Peso específico absoluto	2460 kg/m ³
Peso específico aparente	1600 kg/m ³
Calor específico medio	753.6 J/kg.K
Conductividad térmica	1.163 W/mK
Módulo de Young	68.6 GPa
Coefficiente de Poisson	0.23

Tabla 3.4. Distribución de tamaños de las microesferas *Microperl 050-20-010*.

<i>Diámetro (μm)</i>	<i>% acumulado</i>
1	4
2	10.7
4	15.9
8	23.1
16	39.3
24	51.8
32	64.2
48	81.8
64	98.3
96	100

3.5. AGENTES DE ACOPLAMIENTO

Es ampliamente aceptado que las propiedades finales de los materiales compuestos dependen en gran medida del grado de adhesión interfacial entre la matriz y el refuerzo. En este sentido, la investigación llevada a cabo sobre la aplicación de agentes de acoplamiento sobre la superficie del refuerzo se ha enfocado principalmente hacia la mejora de la adhesión en la interfase, además de promover una mejor dispersión de las partículas, especialmente en compuestos altamente cargados.

3.5.1. *Silanos organofuncionales*

Los agentes de acoplamiento tipo silano son una familia de monómeros organosilánicos que se caracterizan por poseer dos tipos de funcionalidad química. La estructura química general de estos silanos es la siguiente:



Donde X es un grupo fácilmente hidrolizable (normalmente grupos metoxi o etoxi) que puede reaccionar con grupos hidroxilo, liberando metanol o etanol. Estos grupos hidroxilo pueden proporcionar la unión con substratos inorgánicos, mejorando el recubrimiento de las partículas. Por otro lado, R es un grupo orgánico con una funcionalidad susceptible de interactuar con el polímero. El mecanismo de interacción del silano con la carga mineral y con la matriz ha sido ampliamente estudiado [Plueddeman 1982, Witucki 1993], pudiendo ser descrito a través de diversas etapas (Fig. 3.4).

Inicialmente tiene lugar la hidrólisis de los grupos alcoxi (Fig. 3.4a). La tendencia a la condensación de los grupos alcoxi entre sí, dando lugar a oligómeros, puede controlarse mediante la utilización de disoluciones acuosas o hidroalcohólicas, además de controlar el nivel de pH del medio. Es también conocido que para conseguir un eficaz recubrimiento en substratos finamente divididos, la aplicación de los agentes de

acoplamiento sobre las partículas debe llevarse a cabo en una disolución acuosa o hidroalcohólica.

En segundo lugar, los silanoles formados en disolución se adhieren a la superficie inorgánica (Fig. 3.4b y c), estableciendo puentes de hidrógeno con los grupos -OH de la parte inorgánica. Esta condensación se produce mayoritariamente durante la evaporación del disolvente.

Por último, los grupos funcionales R interaccionan con el polímero en estado fundido durante el proceso de transformación (Fig. 3.4d). En algunos casos, el mecanismo de interacción no ha sido determinado con exactitud.

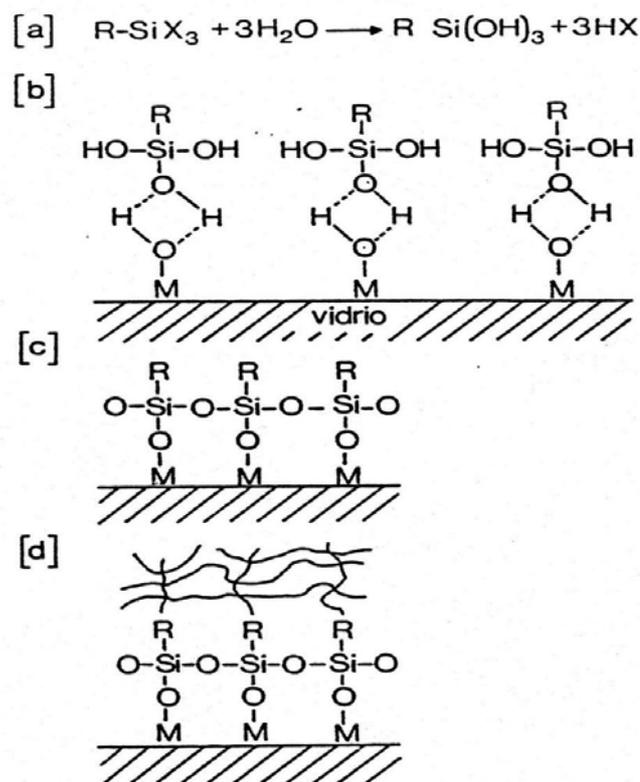


Figura 3.4. Adhesión de superficies de vidrio a polímeros mediante la utilización de silanos (tomada de [Witucki 1993]).

CAPÍTULO 4
EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTAL

4.1. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE LAS MICROESFERAS DE VIDRIO

A tenor de los datos reflejados en la literatura [Plueddeman 1982, Pukánszky 1995-a], la concentración de silano presente sobre superficies minerales, en procesos habituales de organofilización, oscila entre el 0.5% y el 3% en peso. Trotignon [1986] encontró un valor óptimo en las propiedades de compuestos PP-mica con un 2% de silano sobre la superficie de la carga, siendo éste el mismo valor óptimo para compuestos de PP cargados con carbonato cálcico [Demjén 1997].

Tomando en cuenta este último dato, se llevó a cabo el siguiente procedimiento para cubrir homogéneamente la superficie de las microesferas de vidrio con el silano: se preparó una solución que contenía 30 ml de silano, 250 ml de metanol, 60 ml de agua y 5 ml de ácido acético por cada 1.5 kg de microesferas de vidrio. La solución fue agitada mecánicamente durante 20 minutos para asegurar la hidrólisis de los grupos alcoxi del silano. Esta solución fue transferida a un vaso de precipitados y se fueron añadiendo gradualmente las microesferas de vidrio al mismo tiempo que se removía la mezcla. La pasta formada fue calentada en una estufa de aire a 40 °C para evaporar el disolvente, mientras se continuaba removiendo dicha mezcla hasta que la viscosidad de la pasta fue lo suficientemente elevada. Posteriormente el exceso de silano fue lavado con metanol.

4.2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Se prepararon 20 compuestos de polipropileno cargados con un 50% en peso de microesferas de vidrio. Se distinguen cuatro series de materiales dependiendo de la composición de la matriz empleada. Cada una de estas series ha sido mezclada con microesferas de vidrio con cinco tipos de tratamientos superficiales. La nomenclatura empleada para cada composición de matriz y cada tratamiento superficial aplicado sobre la superficie de las microesferas de vidrio aparece recogida en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Referencias de las composiciones de matriz y de los tratamientos superficiales empleados. Entre paréntesis aparecen las proporciones en peso.

<i>Referencia</i>	<i>Composición de la matriz</i>	<i>Referencia</i>	<i>Tratamiento superficial</i>
A	PP (100)	1	Sin tratamiento
B	PP/MAPP (97/3)	2	Z-6030
C	PP/PET (95/5)	3	A-189
D	PP/MAPP/PET (92/3/5)	4	Z-6020
		5	Z-6032

De este modo, la denominación B3 correspondería a un compuesto cargado con un 50% en peso de microesferas de vidrio tratadas con el silano A-189. La matriz estaría constituida por una mezcla PP/MAPP con una relación 97/3 en peso.

La composición se llevó a cabo mediante una extrusora corrotatoria de doble husillo (*Collin ZK-35*) con un diámetro de tornillo de 25 mm. La configuración de los tornillos presentaba tres zonas de mezclas, constituidas por discos amasadores. La carga mineral fue introducida en el sistema tras la primera zona de mezclado y se utilizó un sistema de desgasificación por bomba de vacío tras la tercera zona de mezclado. En aquellas formulaciones que contenían PET, éste fue secado durante un mínimo de 4 horas en un deshumidificador (*PIOVAN DSN5600HE*) con aire de punto de rocío de -40 °C. El perfil de temperaturas de extrusión fue el siguiente: 150-250-250-250-250-250 °C, mientras que la velocidad de giro de los husillos se fijó en 120 rpm. Se adaptó una boquilla de sección circular de 3 mm de diámetro, y el perfil extruído fue enfriado en un baño de agua y posteriormente granceado.

El motivo por el cual se utilizaron temperaturas de procesado más elevadas que las empleadas habitualmente en la composición de materiales basados en polipropileno (entre 190-200°C), fue el de asegurar la fusión del PET durante el mezclado de los compuestos en los que este polímero fue incorporado. En este sentido, se ha reportado la ausencia de degradación del polipropileno en placas de PP/PET obtenidas por moldeo por compresión con una temperatura de trabajo de 280 °C durante 30 minutos [Yoon 1998].

4.3. PREPARACIÓN DE PROBETAS

Las probetas para los diferentes ensayos realizados se obtuvieron mediante moldeo por inyección con una máquina *Mateu&Solé Meteor 440/90*. Se utilizaron diferentes moldes, en función del tipo de probeta necesario para los distintos ensayos. El perfil de temperaturas fue en todos los casos de 100-250-250-250-270-270 °C. La presión nominal de inyección fue de 100 MPa, mientras que la temperatura nominal del molde fue de 60 °C. Cabe reseñar que tras el proceso de moldeo, todas las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico (110°C durante 24 h), para aliviar posibles tensiones residuales generadas durante el proceso de inyección y para completar la cristalización.

4.3.1. Probetas de tracción

Para los ensayos de tracción correspondientes a la caracterización mecánica, se utilizaron probetas normalizadas en forma de halterio correspondientes al tipo I de la norma ASTM D-638 [ASTM 1969-a], obtenidas a partir del molde descrito en la figura 4 de la norma ASTM D-647 [ASTM 1969-b]. Las dimensiones de la probeta halterio utilizada se muestran en la Figura 4.1:

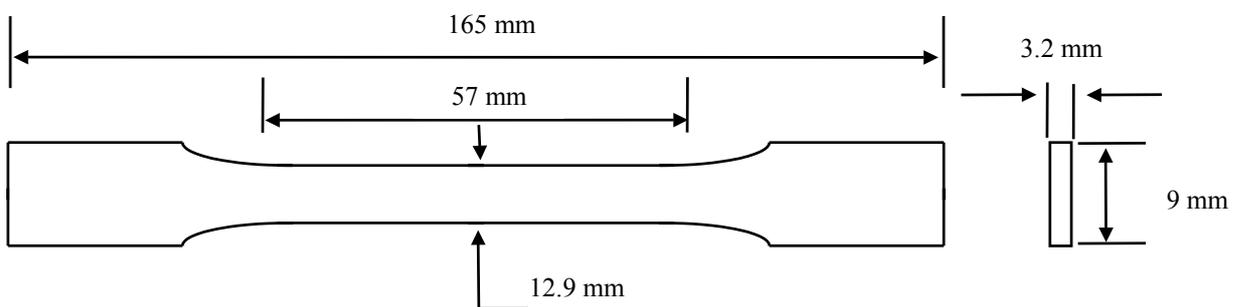


Figura 4.1. Dimensiones de la probeta halterio tipo I según la norma ASTM D-638.

4.3.2. Probetas para ensayos de la Mecánica de la Fractura

Para estos ensayos se han utilizado probetas de flexión por tres puntos con geometría SENB (Single Edge Notched Bend). En primer lugar se han obtenido probetas con forma prismática de dimensiones $78 \times 18 \times 9 \text{ mm}^3$, a partir de un molde con dos cavidades. A continuación se realizaron entallas con la forma (Fig. 4.2) especificada en la norma en el protocolo ESIS [1990] mediante una entalladora motorizada *CEAST*. El ángulo de la entalla fue de 45° y el radio de curvatura en la punta de la cuchilla fue de 0.25 mm. Previamente a cada ensayo, se agudizó la entalla con una cuchilla de afeitarse, tal y como establecen los protocolos de la Sociedad Europea de Integridad Estructural (ESIS) para los ensayos de fractura de materiales plásticos.

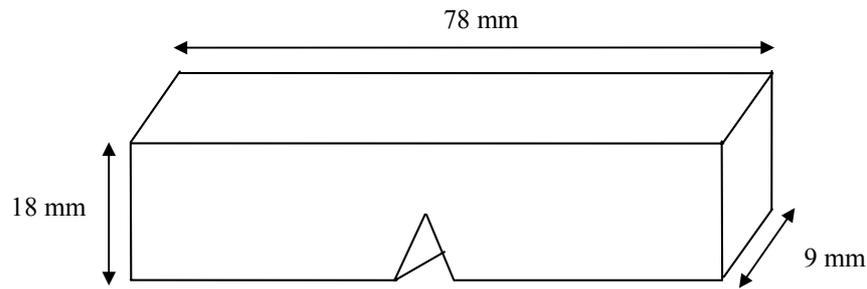


Figura 4.2. Geometría SENB de las probetas empleadas en los ensayos de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal y de integral J .

4.3.3. *Probetas para ensayos de Trabajo Esencial de Fractura*

Se inyectaron placas cuadradas de 100 mm de lado (Fig. 4.3) con tres espesores diferentes: 1, 2 y 3 mm. A partir de estas placas, se mecanizaron entallas perpendiculares al flujo de moldeo mediante una sierra mecanizada, obteniéndose probetas de doble entalla agudizada (DDENT) con diferentes longitudes de ligamento, y con las siguientes dimensiones:

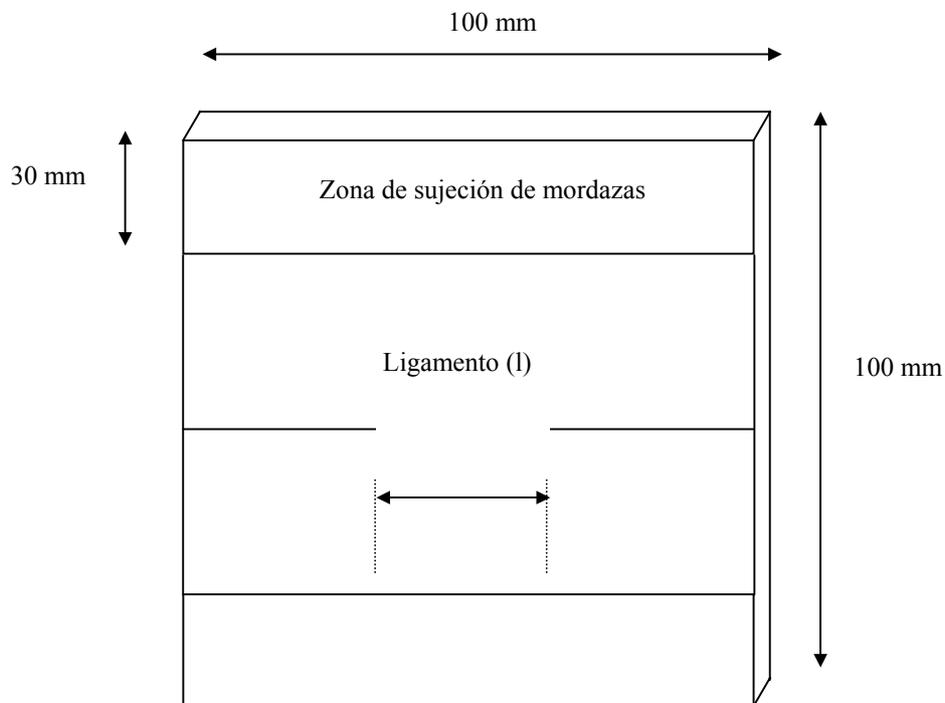


Figura 4.3. Probeta DDENT empleada en los ensayos de Trabajo Esencial de Fractura.

4.4. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DE LOS COMPUESTOS

4.4.1. Determinación de la composición en peso de microesferas de vidrio

Para la determinación de la composición en peso de microesferas de vidrio en los compuestos, se utilizó el ensayo normalizado de determinación del contenido de cenizas en materiales plásticos, según la norma UNE 53-090 [1976].

La calcinación se realizó en un horno de mufla a 600 °C, temperatura a la que tanto el PP, MAPP como el PET se transforman totalmente en sustancias volátiles, mientras que las microesferas de vidrio no sufren pérdidas apreciables de peso. Se realizaron un mínimo de 3 calcinaciones por cada compuesto. El porcentaje en peso de microesferas de vidrio (W_{MV}) se obtuvo al dividir el peso de las cenizas por el peso inicial.

$$W_{MV} = \frac{m_1}{m_0} 100 \quad (4.1)$$

donde m_0 y m_1 corresponden a la masa de la muestra y de las cenizas respectivamente.

4.4.2. Determinación de la densidad

Para la determinación de la densidad de los compuestos, se empleó el método de la balanza de Mohr, en el que una muestra de material de masa conocida (M) se pesa suspendida en el seno de un líquido de densidad conocida (alcohol n-butílico, $\rho_{n-BuOH} = 0.82 \text{ g/cm}^3$), obteniéndose un peso M' . El valor de la densidad de cada compuesto (ρ_c) se obtuvo a partir de la siguiente expresión:

$$\rho_c = \frac{M \rho_{n-BuOH}}{M - M'} \quad (4.2)$$

4.4.3. *Determinación de la composición en volumen de microesferas de vidrio*

La fracción en volumen que ocupan las microesferas de vidrio (V_{MV}) en cada compuesto se puede calcular a partir de la densidad de las microesferas de vidrio ($\rho_{mv} = 2.46 \text{ g/cm}^3$) [Sovitec 1996] y de los valores experimentales de la densidad del compuesto:

$$V_p = \frac{\rho_c}{\rho_{mv}} \quad (4.3)$$

4.4.4. *Determinación del índice de fluidez*

Se determinó el índice de fluidez de los materiales estudiados según la norma ASTM D-1238 [ASTM 1990]. El índice de fluidez es una medida relacionada con la viscosidad del fundido a bajas velocidades de deformación y con su densidad. Se empleó un plastómetro *CEAST*, utilizando una temperatura de 230 °C y un peso de 2.16 kg. Se empleó una boquilla normalizada de 2.095 mm de diámetro y 8 mm de longitud. Se tomaron un mínimo de 10 medidas en un intervalo de 10 minutos, que fueron promediadas para el cálculo del índice de fluidez.

4.5. TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

4.5.1. Microscopía óptica

Se ha empleado un microscopio óptico de transmisión (*Nikon*) provisto de luz polarizada, para observar la textura cristalina desarrollada por el polipropileno homopolímero isotáctico. Se observó el tamaño medio esferulítico alcanzado por las muestras previamente fundidas en iguales condiciones de temperatura y tiempo.

Además, se ha utilizado un microscopio óptico de reflexión (*Jenalux 100*) para medir la longitud de las grietas generadas en los ensayos de la LEFM y en los ensayos de integral *J*. También fueron medidas las longitudes de ligamento reales y las alturas de la zona plástica desarrolladas en las probetas DDENT durante los ensayos del Trabajo Esencial de Fractura. Las medidas de longitud se realizaron con un micrómetro acoplado a un soporte inferior móvil.

4.5.2. Microscopía electrónica de barrido

El análisis morfológico de las superficies de fractura de las probetas utilizadas en los ensayos de tracción, de la LEFM y en los de integral *J* se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), empleándose un equipo *JEOL JSM-820*. Para obtener una óptima conductividad, se depositó una fina capa de oro sobre las superficies de fractura.

4.5.3. Microscopía electrónica de transmisión

El análisis de la morfología de fases de las mezclas PP/PET y PP/MAPP/PET sin microesferas de vidrio se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizando un equipo *JEOL 1200-EXII*. A partir de probetas halterio, se realizaron cortes microtómicos con un espesor de 200 nm. Estos cortes se sometieron a tinción con tetróxido de rutenio (RuO_4), según la metodología descrita por Trent [1983] para la tinción de PET.

4.6. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

4.6.1. *Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier*

En el presente trabajo, se ha empleado la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) para analizar la influencia, en mezclas no cargadas de PP/PET, de la presencia del copolímero de polipropileno con anhídrido maleico sobre la microestructura del PET. La preparación de las muestras consistió en la obtención mediante moldeo por compresión de films de PP y de las mezclas PP/PET y PP/MAPP/PET sin microesferas de vidrio. Los espectros se realizaron en un espectrofotómetro FT-IR *Nicolet 510 M*, con óptica de yoduro de cesio, al que iba conectado un dispositivo informático para la adquisición y tratamientos de los espectros. Los espectros se obtuvieron a partir de 10 barridos de frecuencia, con una resolución de 4 cm^{-1} .

4.6.2. *Espectroscopía micro-Raman confocal*

Los espectros Raman fueron recogidos en un espectrómetro confocal *DILOR XY*. La excitación se obtuvo a través de diferentes líneas de un láser He/Ne (632.8 nm, 16 mW) cuyo haz se hizo pasar a través del objetivo de un microscopio *Olympus BX40*. La resolución espacial fue de 1.5 a 7 μm , dependiendo del objetivo y de la apertura del diafragma en el plano focal de la imagen. El haz láser incidió sobre la superficie de las probetas halterio inyectadas. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. La potencia del láser se mantuvo lo suficientemente baja como para evitar un calentamiento excesivo de la muestra.

4.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ÁNGULOS ALTOS

Se empleó la difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD) con el objetivo de evaluar la influencia de la incorporación de microesferas de vidrio, del tratamiento superficial aplicado sobre las partículas, así como de la presencia de MAPP y/o PET, sobre el grado de orientación de la fase cristalina del polipropileno, así como una estimación del porcentaje de cristalinidad. Además, se estudió el efecto de los diferentes componentes sobre el porcentaje relativo de las formas cristalinas α y β del polipropileno isotáctico.

Las probetas prismáticas empleadas, de dimensiones $25 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$, fueron mecanizadas a partir de la zona central de las probetas halterio inyectadas (Figura 4.4). Los espectros de difracción de rayos X de los distintos compuestos se obtuvieron mediante un difractómetro *Phillips PW 1050/71* (Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Valladolid). Se empleó una radiación filtrada K_{α} del cobre de $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, monocromador secundario de grafito, un rango angular de 2θ comprendido entre 5 y 50° , un tamaño de paso de 0.05° y una velocidad de $1^{\circ}/\text{min}$. Para minimizar la difracción inducida por el aire, se hizo el vacío en la cámara. Las mediciones se realizaron en la dirección normal a la superficie de la probeta.

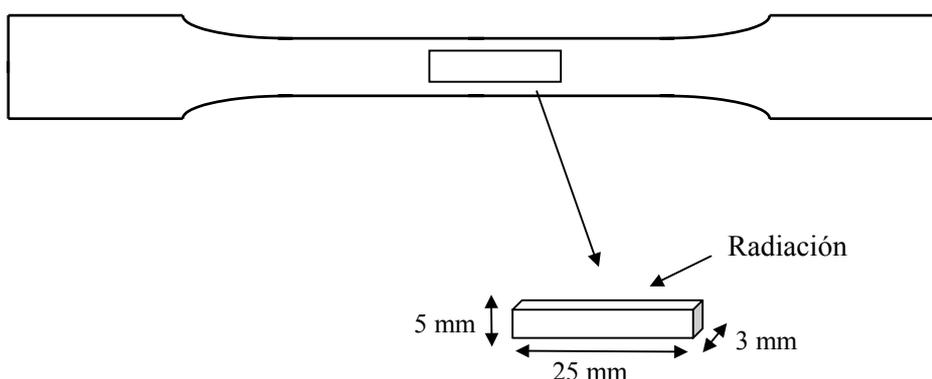


Figura 4.4. Probeta prismática empleada en los ensayos de difracción de rayos X a ángulos altos.

4.8. ANÁLISIS TÉRMICO MECÁNICO-DINÁMICO

El análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA) se llevó a cabo mediante un equipo *Perkin-Elmer DMA7* del Departamento de Física de la Materia Condensada y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid. Las probetas fueron las mismas que las utilizadas para los ensayos de difracción de rayos X y fueron estudiadas bajo la configuración de flexión por 3 puntos, solicitadas en la dirección normal a la superficie de la pieza inyectada. Debido a la notable rigidez de los compuestos del estudio, las tensiones estáticas y dinámicas aplicadas, 6 y 5 MPa respectivamente, fueron las máximas que el equipo empleado pudo proporcionar. La frecuencia de sollicitación de los distintos ensayos fue siempre de 1 Hz.

Los valores del módulo dinámico de almacenamiento (E'), módulo dinámico de pérdidas (E'') y del factor de pérdidas viscoelásticas ($\tan \delta$) se calcularon a partir de los registros de la amplitud del desplazamiento del punto de aplicación de la fuerza y del desfase entre la respuesta y la sollicitación. Las expresiones que proporcionan las magnitudes estudiadas para una configuración de flexión por 3 puntos son las siguientes:

$$E' = \frac{S^3}{4BW^3} \left(1 + 2.85 \frac{W^2}{S} - 0.84 \frac{W^3}{S} \right) \frac{\Delta P}{\Delta Y} \cos \delta \quad (4.4)$$

$$E'' = \frac{S^3}{4BW^3} \left(1 + 2.85 \frac{W^2}{S} - 0.84 \frac{W^3}{S} \right) \frac{\Delta P}{\Delta Y} \sin \delta \quad (4.5)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4.6)$$

donde S es la separación entre los dos puntos de apoyo de la probeta, que fue de 20 mm. ΔP es la variación de la fuerza aplicada y ΔY es la variación del punto de apoyo de la fuerza. Se realizaron dos tipos de experiencias, que se detallan a continuación:

a) Ensayos isotérmicos

Debido a que los ensayos que se realizan con un gradiente de temperatura presentan una elevada dispersión en los valores de las magnitudes a estudiar, se llevaron a cabo ensayos a temperatura ambiente (23 ± 2 °C) para obtener unos valores representativos de la respuesta mecánico-dinámica del material, recogiendo las mediciones correspondientes al módulo dinámico de almacenamiento y al factor de pérdidas viscoelásticas. La medición de los valores se realizó 5 minutos después de aplicar la sollicitación dinámica. Para cada probeta se han realizado dos ensayos en cada cara de la probeta para asegurar la reproducibilidad de la medida.

b) Ensayos dinámicos

Los ensayos dinámicos se llevaron a cabo en un rango de temperaturas comprendido entre -40 y 130 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Antes de cada ensayo, se mantuvo la muestra a -40 °C durante 10 minutos, con el objetivo de asegurar una temperatura de inicio de ensayo homogénea para todas las muestras. Se registraron las respuestas frente a la temperatura del módulo de almacenamiento, del módulo de pérdidas y del factor de pérdidas viscoelásticas.

4.9. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica ampliamente utilizada en el campo de los materiales poliméricos, que nos permite obtener información sobre transformaciones de fase, así como de propiedades térmicas relacionadas con aspectos morfológicos y de procesado, entre otros. En la presente tesis se ha aplicado la calorimetría diferencial de barrido al estudio de los procesos de cristalización y fusión del polipropileno en los compuestos bajo estudio.

El equipo utilizado para los ensayos de calorimetría diferencial de barrido ha sido un calorímetro *Perkin Elmer Pyris 7*, equipado con un sistema de refrigeración *Intracooler Perkin 2P*, basado en una mezcla de glicoles. La calibración de la temperatura y de la entalpía de fusión se realizó con patrones estándar de indio y estaño. Las muestras fueron tomadas a partir de la zona próxima al punto de inyección de las probetas halterio inyectadas (Figura 4.5), con un peso comprendido entre 8 y 9 mg. El procedimiento experimental consistió en primer lugar en un calentamiento a 220 °C durante 4 minutos para borrar la historia térmica del material. Posteriormente se efectuaron diferentes ciclos de enfriamiento con velocidades de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 y 60 °C/min. Tras cada ciclo de enfriamiento la muestra se llevó de nuevo a 220 °C a una velocidad de 10 °C/min.

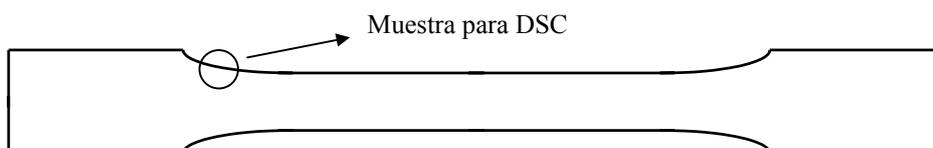


Figura 4.5. Probeta de tracción indicando la región de la cual se obtuvieron las muestras para los análisis calorimétricos.

A partir de los termogramas obtenidos (Figura 4.6) se han determinado para cada material los siguientes parámetros: temperatura de cristalización (T_c), tomada como la del máximo del pico exotérmico; la cantidad $T_k - T_c$, donde T_k es la temperatura de la intersección entre la línea base y la pendiente inicial de la exoterma; la anchura a media

altura (Δw) del pico exotérmico de cristalización; la temperatura de fusión (T_m), tomada como el máximo del pico endotérmico y la entalpía de fusión (ΔH_m), siendo el área del pico endotérmico.

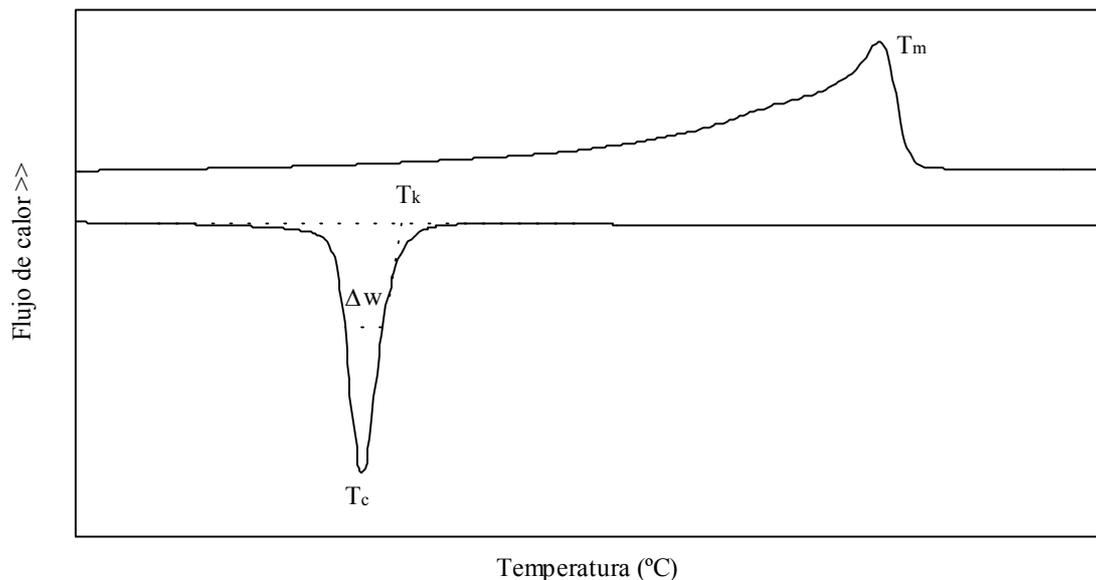


Figura 4.6. Parámetros obtenidos a partir de los ensayos de DSC.

A partir de los valores de entalpía de fusión (ΔH_m) pudo estimarse el contenido de fase cristalina o cristalinidad (X_m) de los materiales, a partir de la siguiente expresión:

$$X_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \quad (4.7)$$

donde ΔH_0 es el valor teórico de la entalpía de fusión de un polipropileno supuesto 100% cristalino y monodisperso, tomando como valor el reportado por Wunderlich [1990] de $\Delta H_0=207.1$ J/g.

Asimismo, de los valores de la temperatura de cristalización a diferentes velocidades de enfriamiento pudo obtenerse el valor del parámetro de actividad de nucleación (ϕ), a partir del análisis de cristalización no isotérmica propuesto por Dobreva y Gutzow, descrito en el apartado 2.2.

4.10. ENSAYOS DE TRACCIÓN

Se han llevado a cabo ensayos de tracción, utilizando las probetas normalizadas en forma de halterio (apartado 4.3.1), siguiendo el procedimiento descrito por la norma ASTM D-638 [ASTM 1969-a]. Se ha empleado una máquina universal de ensayos *Galdabini Sun 2500* equipada con una célula de carga de 25 kN, con velocidad de desplazamiento de mordazas constante. La medición del alargamiento porcentual se realizó con un videoextensómetro acoplado a la máquina de ensayos.

Con el objeto de evaluar la influencia de la velocidad de deformación sobre las características a tracción de los compuestos del estudio, los ensayos se realizaron a diferentes velocidades de desplazamiento de mordazas, seleccionando las siguientes: 1, 5, 10, 50, 100 y 500 mm/min. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (23 ± 2 °C). Por cada material y velocidad de ensayo se utilizaron un mínimo de 6 probetas. La velocidad de deformación ($\dot{\varepsilon}$) se obtuvo a partir de la relación:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v}{L_0} \quad (4.8)$$

donde v es la velocidad de desplazamiento de mordazas y L_0 la distancia inicial entre marcas, que en todos los casos fue de 50 mm. A partir de los registros tensión-deformación obtenidos se determinaron los siguientes parámetros mecánicos:

- **Módulo de Young (E)**. Corresponde a la pendiente de la zona inicial lineal de la curva tensión-deformación.
- **Resistencia a tracción (σ_{max})**. Se tomó como valor de la tensión máxima alcanzada durante el ensayo.
- **Elongación a rotura (ε_{rot})**. Es el porcentaje de alargamiento en el punto de rotura.

4.11. ENSAYOS DE FRACTURA

4.11.1. Ensayos de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal

Se ha seguido el protocolo de ensayo para materiales plásticos propuesto por laESIS [1990], en el que se registra la curva fuerza-desplazamiento, pudiéndose determinar el valor de K_{IC} y G_{IC} para materiales plásticos. Se llevaron a cabo ensayos de flexión por 3 puntos (Fig. 4.7) a temperatura ambiente (23 ± 2 °C) sobre probetas con geometría SENB, con una distancia entre apoyos de 72 mm. Este tipo de geometría permite realizar un estudio comparativo de la fractura a baja y alta velocidad de deformación.

En este sentido, se realizaron en primer lugar ensayos a 1 mm/min con una máquina universal de ensayos *Galdabini Sun 2500*. Por otra parte, se llevaron a cabo ensayos de impacto, utilizando un péndulo instrumentado (*CEAST Resil 25*), utilizando una velocidad de ensayo de 0.5 m/s, con una masa efectiva del martillo de 3.643 kg, que permitió obtener un balance adecuado entre la pérdida de energía que ocurre durante el evento y la disminución de los efectos dinámicos [Kalthoff 1987] inherentes a este tipo de ensayos.

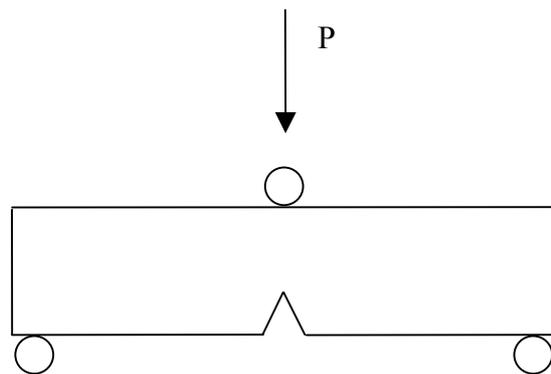


Figura 4.7. Configuración del ensayo de flexión por tres puntos.

En los ensayos a baja velocidad de deformación se utilizaron probetas con una longitud inicial de grieta (a_0) comprendida entre 8.4 y 9.0 mm, mientras que en los ensayos de impacto se prefirió mantener un valor constante de $a_0=8.4$ mm.

A partir de las relaciones 2.34 y 2.37 se obtuvieron los parámetros, en modo I de fractura, del factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC}) y de la tasa crítica de liberación de energía (G_{IC}). Se comprobó el estado tensional de las probetas a partir de la relación 2.32.

En el caso de los valores de G_{IC} , se corrigieron los efectos debidos a la indentación de los apoyos sobre la probeta, sustrayendo de la energía obtenida durante el ensayo con geometría SENB (U_Q), la energía de indentación (U_i) obtenida como el área bajo la curva fuerza-desplazamiento en un ensayo de indentación en probetas sin entalla, según la disposición que se presenta en la Figura 4.8, hasta el valor de P_Q obtenido con geometría SENB.

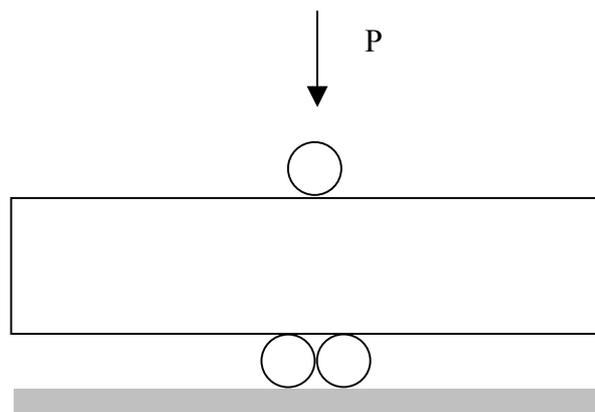


Figura 4.8. Geometría del ensayo para sustraer la energía de indentación.

4.11.2. Determinación de las curvas $J-R$

Para la construcción de la curva $J-R$ ($J-\Delta a$) de cada material (Fig. 4.9) se ha partido de una serie de probetas SENB idénticas, con una longitud inicial de grieta (incluyendo el afilado) de $a_0=10$ mm. Empleando una máquina de ensayos *Galdabini Sun 2500*, estas probetas fueron solicitadas en flexión por 3 puntos a una velocidad de 1 mm/min, hasta diferentes desplazamientos del bastidor, para obtener diferentes valores de extensión estable de grieta.

Para cada probeta, el valor de J se calculó a partir de la energía absorbida durante el ensayo (previa substracción de los efectos de indentación de los apoyos), utilizando la ecuación 2.44. Para poder medir la propagación de la grieta (Δa) se colocó antes de cada ensayo una gota de tinta china en la punta de la entalla [MasPOCH 1992], que por capilaridad penetró en el material a medida que la grieta se fue propagando, revelando el frente de avance y con él la extensión de la propagación. Una vez terminado el ensayo se dejó secar la tinta china y se separaron las dos mitades de la probeta mediante impacto. El valor de Δa se midió en un microscopio óptico de reflexión, equipado con un banco micrométrico de precisión.

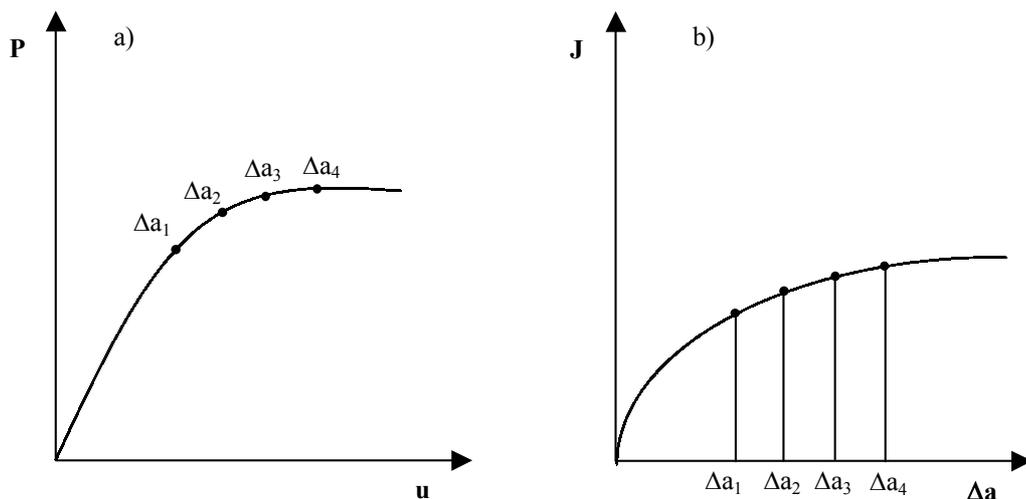


Figura 4.9. Esquema del método de varias probetas. a) Registros fuerza-desplazamiento hasta varios niveles de desplazamiento y b) Construcción de la curva $J-R$ mediante ajuste potencial.

Para la determinación del valor de J crítico se han empleado dos protocolos, cuyas diferencias se basan en la validez de los puntos para la construcción de la curva J - R , el ajuste de dicha curva y en la definición del valor de J crítico en la curva J - R .

En primer lugar, se ha aplicado la norma ASTM E813-81 que utiliza para la construcción de la curva J - R aquellos puntos localizados entre dos líneas de exclusión paralelas a la denominada línea de enromamiento, localizadas a crecimientos de grieta de $\Delta a=0.006(W-a)$ mm y $\Delta a=0.06(W-a)$ mm, respectivamente. Los puntos válidos se ajustan a una función lineal y el punto de iniciación de la grieta (J_{IC}) se obtiene como la intersección de la línea de enromamiento con la curva J - R [ASTM 1981]. La línea de enromamiento se define como $J_b=2m_{pl}\sigma_y$, donde m_{pl} es el factor de constricción plástica, que en materiales plásticos toma un valor de $\sqrt{3}$ [Irwin 1967] y σ_y es la tensión de cedencia del material.

En segundo lugar, se ha aplicado la normativa de la ESIS [2000], que establece dos líneas de exclusión de puntos experimentales, situadas a $\Delta a=0.05$ mm y $\Delta a=0.1(W-a)$ mm. Los puntos válidos han de encontrarse entre estas dos líneas y posteriormente se ajustan a una función potencial, definiéndose el parámetro $J_{0.2}$ como parámetro de fractura, que se obtiene de la intersección del ajuste potencial con la abscisa $\Delta a=0.2$ mm.

4.11.3. Ensayos del Trabajo Esencial de Fractura

La metodología experimental sugerida por el protocolo de EWF de la ESIS [2001] consiste en preparar una serie de probetas idénticas, en las que varía la longitud de ligamento. Si bien se han realizado estudios en muestras con una sola entalla (probetas SENT), se prefiere la geometría de doble entalla (DDENT), ya que ofrece mayor oportunidad de cedencia total del ligamento antes de la propagación de la grieta, siendo ésta una condición necesaria para el análisis [Mai 1987, Chan 1994].

Se prepararon un mínimo de 20 probetas por cada material y espesor, con una longitud de ligamento comprendida entre 2 y 26 mm. Se prepararon las entallas con una sierra mecanizada, intentando mantener la máxima alineación entre las dos entallas de cada probeta. Antes de la realización de cada ensayo, la entalla fue agudizada con una cuchilla de afeitar, midiéndose la longitud real del ligamento tras el ensayo mediante una lupa binocular equipada con un micrómetro (precisión $\pm 1 \mu\text{m}$).

Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos (*Galdabini Sun 2500*), equipada con una célula de carga de 25 kN a temperatura ambiente ($23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). La velocidad de separación de mordazas fue de 2 mm/min. Se registró la curva fuerza-desplazamiento para cada probeta, y por integración numérica se calculó la energía total consumida (W_f) como el área bajo la curva. A continuación se representó el trabajo específico de fractura (w_f) frente a la longitud de ligamento (l), seleccionando el rango de datos válidos, y a través de una regresión lineal por mínimos cuadrados (Figura 4.10) se obtuvieron los valores del trabajo esencial específico de fractura (w_e) y el denominado término plástico (βw_p).

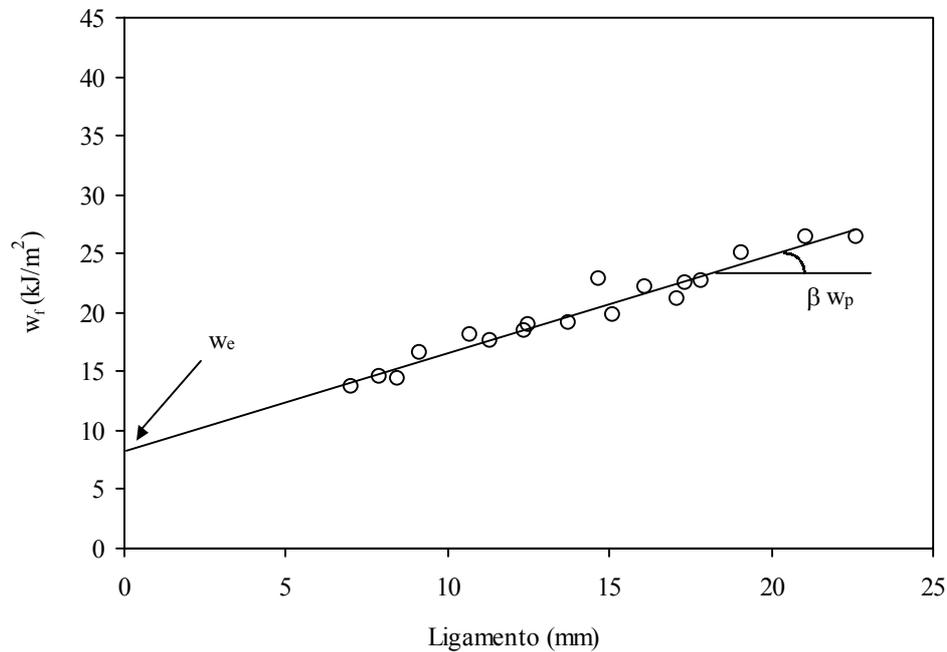


Figura 4.10. Determinación experimental de los parámetros w_e y βw_p .

4.11.3.1. Criterios de exclusión de puntos experimentales

Se ha adoptado el criterio de exclusión de puntos experimentales propuesto por el protocolo de ensayo del Trabajo Esencial de Fractura de la ESIS [2001]. En este sentido, se ha calculado la tensión máxima alcanzada por todas las probetas durante los ensayos, obteniéndose posteriormente una tensión media (σ_{med}). A continuación se establecen como datos validos aquellos que se encuentran en el intervalo $0.9\sigma_{med}$ - $1.1\sigma_{med}$, es decir, se establece un margen de confianza del 10%.

4.11.3.2. Estado tensional. Criterio de Hill

Es habitual en el procedimiento experimental del EWF determinar el cambio de estado tensional en función de la longitud de ligamento de la probeta mediante el criterio de Hill [1952]. Este criterio establece que en condiciones de tensión plana, la tensión máxima que se puede alcanzar durante el ensayo no puede sobrepasar el valor de 1.15

veces la tensión de cedencia obtenida a partir de un ensayo de tracción uniaxial. Por otra parte, se presentan condiciones de deformación plana cuando se supera el valor $2.97\sigma_y$. Así pues, se representa la tensión neta máxima en el ligamento (σ_{net}) frente a la longitud de ligamento (Fig. 4.11) y se observa para qué valor de longitud de ligamento el valor de σ_{net} se desvía del valor teórico predicho por Hill para condiciones de tensión plana.

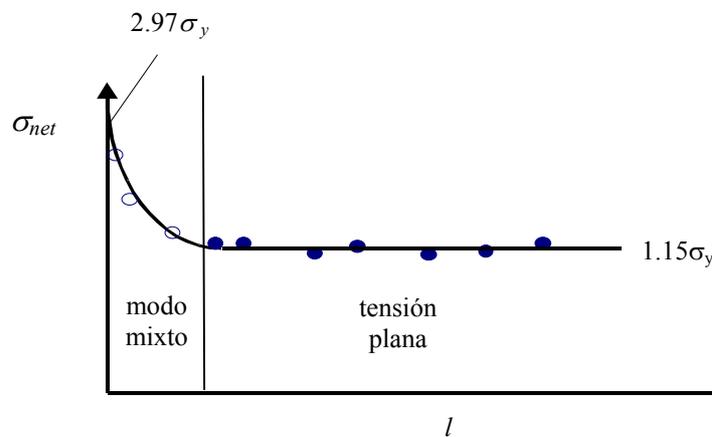


Figura 4.11. Valores habituales de la tensión máxima registrada frente a la longitud de ligamento, apreciándose el cambio en el estado tensional de la probeta y los correspondientes criterios.

4.11.3.3. Determinación del trabajo plástico específico

Si bien w_p no es un parámetro intrínseco del material y muchos autores utilizan el término plástico (βw_p) como representativo de la energía plástica disipada durante el proceso de fractura, en muchas ocasiones el trabajo plástico específico (w_p) es útil para analizar las propiedades de fractura de un material estudiado, y así tener en cuenta la contribución de los distintos fenómenos de disipación energética por deformación plástica que ocurren durante el proceso de fractura. Además, para unas mismas condiciones geométricas, se pueden comparar los valores obtenidos de w_p (o de βw_p) con distintos materiales. Para determinar w_p es necesario conocer el valor de β , ya que de la regresión lineal se obtiene el término βw_p .

Según el protocolo de aplicación del EWF [ESIS 2001], la zona plástica puede presentar en una probeta DDENT tres formas básicas: circular, elíptica y romboidal. Representando la variación de la altura de la zona plástica (h) frente a la longitud de ligamento, y ajustando los valores a una recta, podemos determinar β y, a su vez, calcular w_p , mediante la relación teórica entre β y l . Para una forma circular $\beta=\pi/4$, para una forma elíptica $\beta=\pi h/4l$ y para una forma romboidal $\beta=h/2l$.

Para la medición de la altura de la zona plástica (h) desarrollada se utilizó una lupa binocular, obteniéndose el valor de h como la suma del tamaño medido en cada mitad de probeta ensayada (Fig. 4.12):

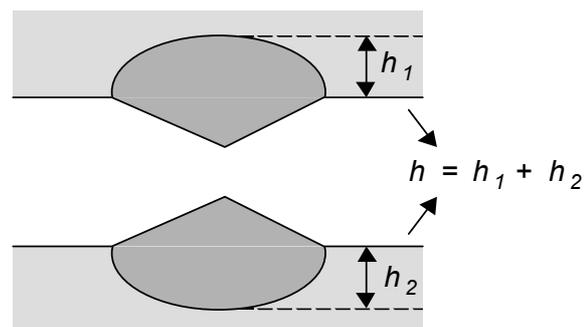


Figura 4.12. Determinación de la altura de la zona plástica (tomada de [Ferrer-Balas 2001]).

CAPÍTULO 5
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en la presente tesis. En primer lugar se analiza la morfología de las mezclas PP/PET sin vidrio, evaluando la capacidad compatibilizante del MAPP en esta mezcla. En segundo lugar, se evalúan los efectos de la composición de los materiales sobre la cristalinidad del PP y su comportamiento mecánico-dinámico. En tercer lugar se realiza una caracterización mecánica mediante ensayos de tracción. Finalmente, se analiza el comportamiento a la fractura a través de las metodologías de la LEFM, integral J y del EWF.

5.1. MORFOLOGÍA DE LA MEZCLA PP/PET

En primer lugar, puede observarse en las micrografías TEM de las mezclas PP/PET y PP/MAPP/PET un sistema de dos fases (Fig. 5.1), en el que las inclusiones de PET presentan una forma aproximadamente esférica. La incorporación de MAPP provocó una reducción del tamaño medio de los dominios de PET, así como una distribución de tamaños más estrecha (Fig. 5.2), que puede relacionarse con el efecto compatibilizante del MAPP en la mezcla PP/PET [Lepers 1997]. En esta mezcla, los dominios de PET parecen poseer una textura más suave que la observada en la mezcla no compatibilizada, lo que podría estar relacionado con una microestructura menos cristalina.

Asimismo, pudo apreciarse en ambas mezclas una textura en la matriz con una forma aproximadamente radial (Fig. 5.2b), que podría corresponderse a la estructura esferulítica del polipropileno, estando estas estructuras centradas en las inclusiones de PET. En este sentido, el PET podría estar actuando como puntos de inicio de la nucleación heterogénea del polipropileno. Estas observaciones se confirmarán posteriormente mediante el análisis calorimétrico.

Para corroborar las hipótesis de acción compatibilizante del MAPP en la mezcla PP/PET, se compararon los espectros FT-IR de las mezclas PP/PET y PP/MAPP/PET, en los que se sustrajo la señal del polipropileno puro para facilitar la interpretación de los espectros (Fig. 5.3). En la mezcla compatibilizada (PP/MAPP/PET), se apreció un incremento de la intensidad de las bandas de deformación de los grupos CH₂ y CH₃, localizadas en la región 1480-1360 cm⁻¹. Asimismo, pudo observarse que la banda a 1345 cm⁻¹ (flexión CH₂), relacionada con la estructura cristalina del PET [Noda 1996], fue más intensa en la mezcla PP/PET que en la mezcla PP/MAPP/PET. Además, la banda a 901 cm⁻¹ (vibración CH₂ en configuración gauche), relacionada con la fase amorfa del PET, apareció en presencia de MAPP. De acuerdo con estos resultados, el MAPP ha mostrado su efectividad como agente compatibilizante de la mezcla PP/PET, causando una reducción tanto del tamaño como de la cristalinidad de los dominios de PET en la mezcla.

La espectroscopía Raman refrendó la acción compatibilizante del MAPP en la mezcla PP/PET. Se ha reportado que diferencias en la relación de intensidades 973 cm⁻¹/ 997 cm⁻¹ y 1151 cm⁻¹/ 1167 cm⁻¹ pueden ser relacionadas con variaciones tanto en la orientación molecular como en la cristalinidad del polipropileno [Fraser 1967]. Tal y como puede observarse en la Figura 5.4, no se encontraron diferencias en las relaciones de intensidad de las bandas anteriormente comentadas entre los espectros del polipropileno y el espectro de la mezcla PP/PET, mientras que las diferencias son notables en la mezcla PP/MAPP/PET.

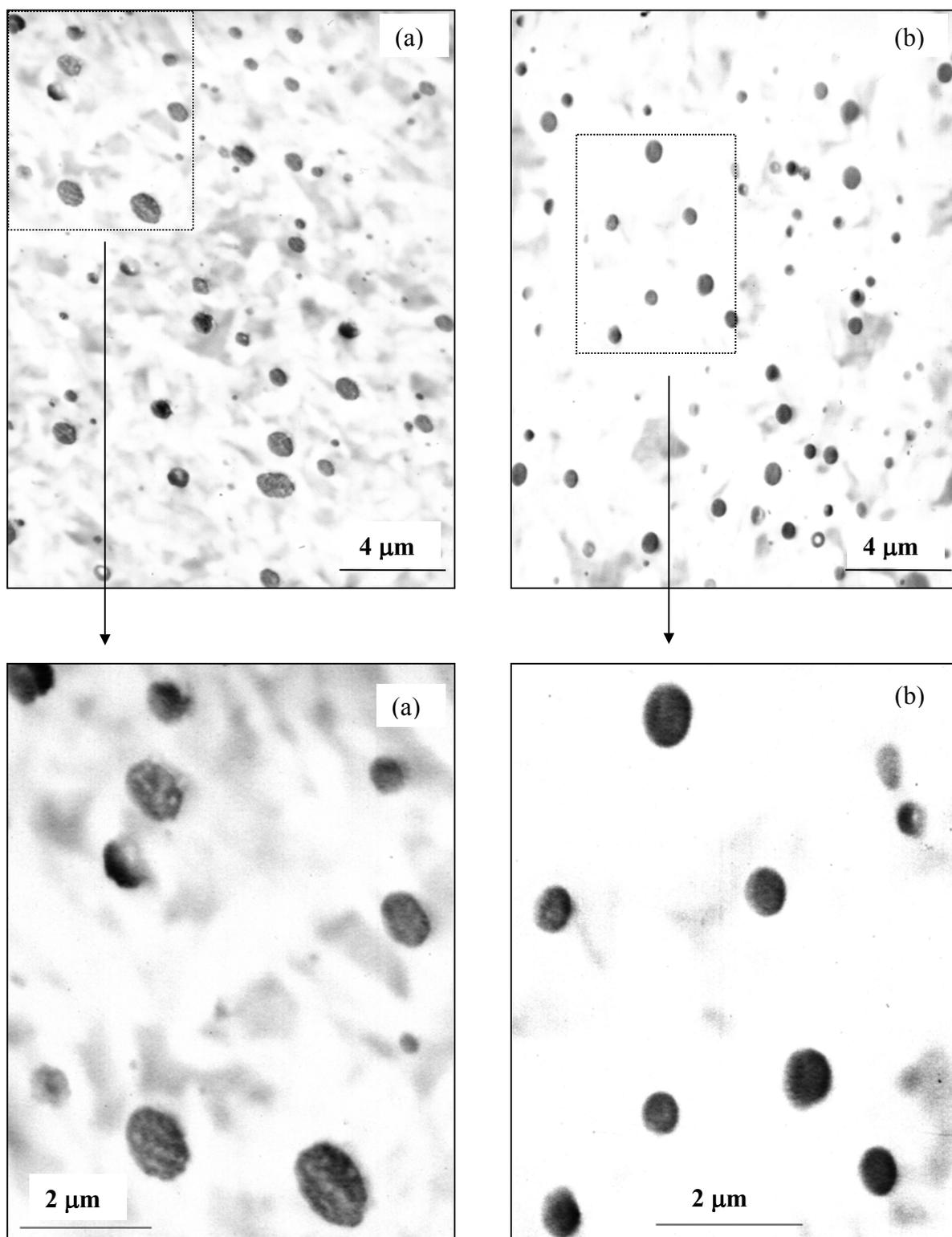


Figura 5.1. Micrografías TEM de las mezclas (a) PP/PET y (b) PP/MAPP/PET.

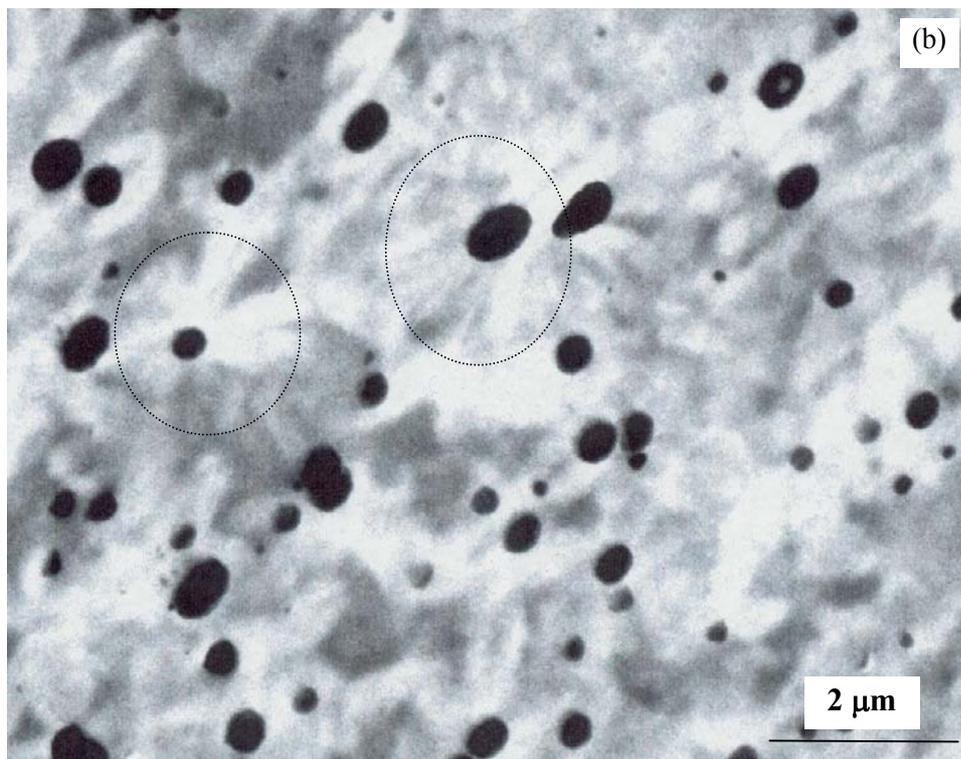
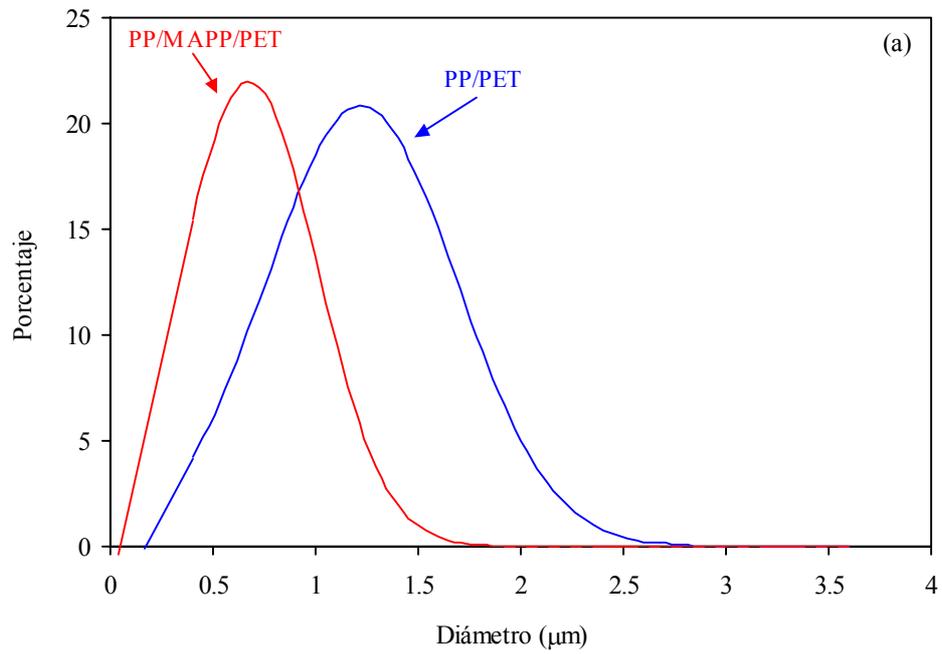


Figura 5.2. (a) Distribución de tamaños de las mezclas PP/PET y PP/MAPP/PET y (b) estructuras radiales (círculos punteados) centradas en las inclusiones de PET en la mezcla PP/MAPP/PET.

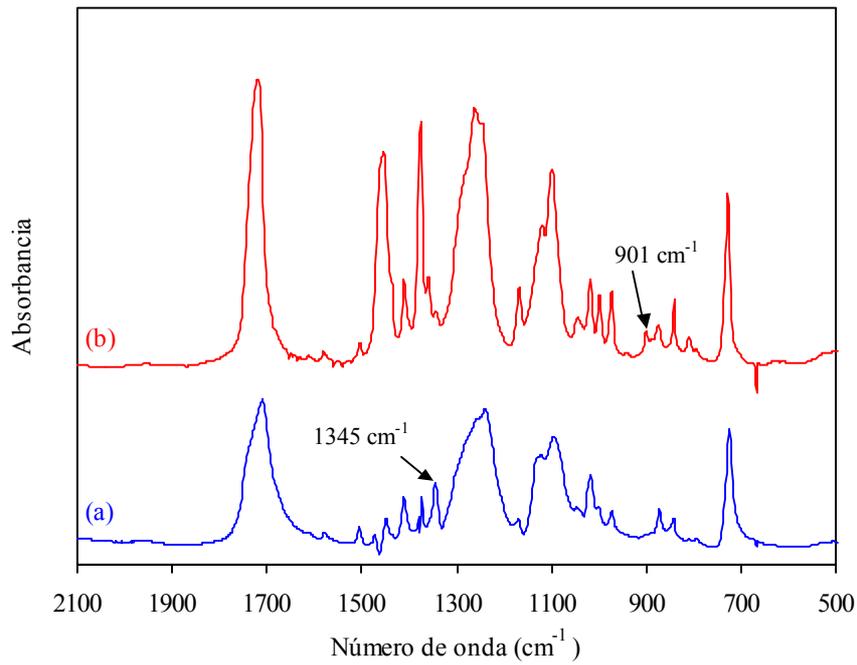


Figura 5.3. Espectros FT-IR de las mezclas (a) PP/PET y (b) PP/MAPP/PET. La señal correspondiente al polipropileno fue sustraída de los espectros.

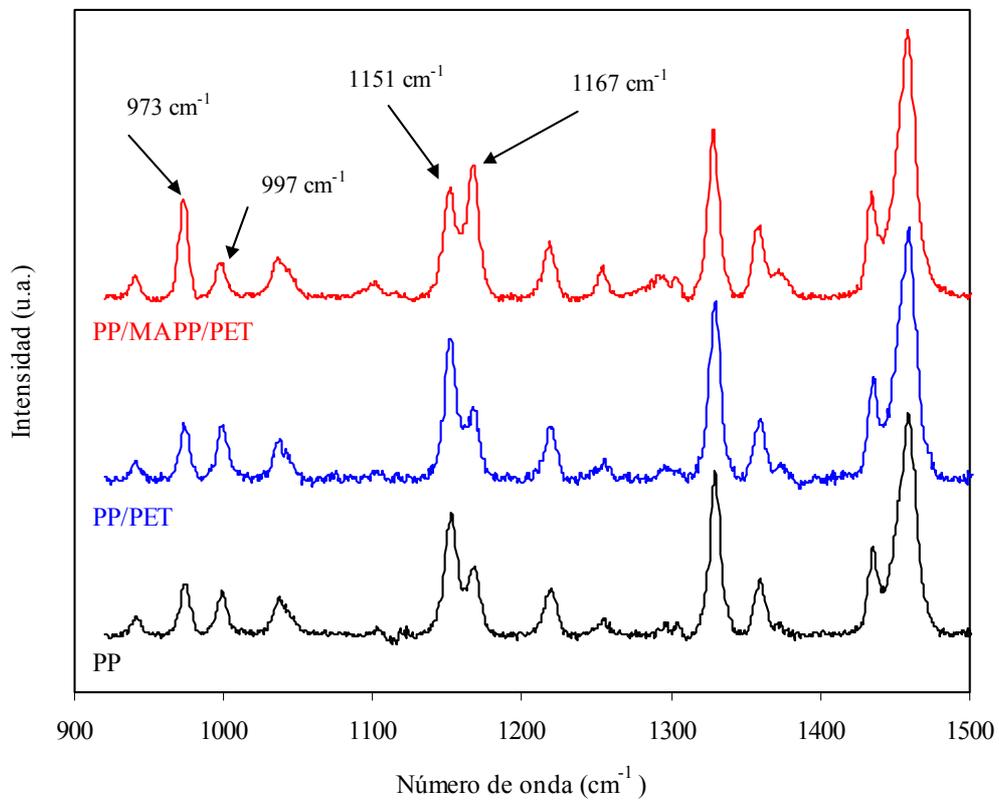


Figura 5.4. Espectros Raman del polipropileno y de las mezclas PP/PET y PP/MAPP/PET.

5.2. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DE LOS COMPUESTOS

Mediante el ensayo de determinación de cenizas descrito en el apartado 4.4.1, se obtuvo la fracción ponderal de vidrio presente en cada compuesto (Tabla 5.1). Las concentraciones en peso reales de todas las formulaciones son muy parecidas, con valores que oscilan entre el 46-52 % en peso.

A su vez se determinó experimentalmente, a partir del método de la balanza de Mohr, la densidad de los compuestos, observándose valores similares en todos los casos, si bien los compuestos con PET presentaron valores ligeramente superiores a los compuestos sin PET (Tabla 5.1). La mayor densidad del PET presente en la composición de la matriz es la responsable de este pequeño incremento del valor de la densidad. A partir de los valores de la densidad y de la concentración en peso pudieron obtenerse los valores de la fracción en volumen de microesferas de vidrio, que osciló entre 0.25-0.28.

De modo general, se apreció un descenso del índice de fluidez en los compuestos con relación al mostrado por el polipropileno puro. Asimismo se observó que de modo general los compuestos sin PET poseen un menor valor de índice de fluidez con respecto a los compuestos con PET. No se aprecia ningún efecto destacable debido a los tratamientos superficiales de naturaleza silano aplicados sobre el vidrio.

Tabla 5.1. Porcentaje en peso (W_{MV}) y fracción en volumen (V_{MV}) de microesferas de vidrio, densidad de los compuestos (ρ_c) e índice de fluidez (MFI).

<i>Compuesto</i>	W_{MV} (%)	ρ_c (g/cm ³)	V_{MV}	<i>MFI</i> (dg/min)
<i>PP</i>	—	0.901 (0.013)	—	5.24 (0.34)
<i>A1</i>	49.58 (0.29)	1.329 (0.018)	0.27	2.88 (0.35)
<i>A2</i>	50.45 (1.24)	1.333 (0.001)	0.27	4.05 (0.27)
<i>A3</i>	52.52 (0.27)	1.334 (0.006)	0.28	3.60 (0.10)
<i>A4</i>	47.01 (0.06)	1.289 (0.001)	0.25	3.71 (0.25)
<i>A5</i>	50.42 (0.42)	1.297 (0.056)	0.27	2.76 (0.25)
<i>PP/MAPP</i>	—	—	—	—
<i>B1</i>	50.18 (0.10)	1.305 (0.001)	0.27	5.05 (0.27)
<i>B2</i>	50.32 (0.40)	1.312 (0.005)	0.27	3.16 (0.08)
<i>B3</i>	51.39 (0.30)	1.335 (0.002)	0.28	2.87 (0.11)
<i>B4</i>	50.12 (0.33)	1.302 (0.032)	0.26	2.39 (0.23)
<i>B5</i>	46.74 (0.24)	1.323 (0.002)	0.25	2.67 (0.10)
<i>PP/PET</i>	—	0.931 (0.017)	—	4.57 (0.20)
<i>C1</i>	51.05 (0.35)	1.379 (0.013)	0.28	3.80 (0.14)
<i>C2</i>	48.61 (0.35)	1.351 (0.011)	0.27	4.30 (0.17)
<i>C3</i>	48.63 (1.40)	1.369 (0.005)	0.27	4.09 (0.06)
<i>C4</i>	48.39 (0.16)	1.353 (0.005)	0.27	4.02 (0.12)
<i>C5</i>	50.40 (0.94)	1.333 (0.003)	0.27	4.88 (0.08)
<i>PP/MAPP/PET</i>	—	0.923 (0.009)	—	4.68 (0.08)
<i>D1</i>	51.66 (0.54)	1.373 (0.004)	0.29	4.41 (0.10)
<i>D2</i>	50.11 (0.42)	1.366 (0.003)	0.28	3.72 (0.15)
<i>D3</i>	50.45 (0.25)	1.367 (0.007)	0.28	4.09 (0.10)
<i>D4</i>	49.96 (0.04)	1.357 (0.001)	0.28	3.04 (0.10)
<i>D5</i>	50.11 (0.61)	1.328 (0.007)	0.27	3.72 (0.12)

5.3. EFECTOS SOBRE LA CRISTALINIDAD DEL POLIPROPILENO

En este apartado se estudian las variaciones en el comportamiento de cristalización y fusión del polipropileno, debidas a la distinta composición de los materiales, mediante calorimetría diferencial de barrido. Este estudio se complementa con los resultados obtenidos a partir de ensayos de difracción de rayos X a ángulos altos, que proporcionaron además de una estimación de la cristalinidad del polipropileno, información sobre el grado de orientación de la fase cristalina α , así como de la aparición de diferentes formas cristalinas alotrópicas del polipropileno.

5.3.1. Comportamiento de cristalización

En la Figuras 5.5a-5.10a se muestran las exotermas de cristalización registradas a una velocidad de 10 °C/min. A partir del trabajo de Maiti y Mahapatro [Maiti 1990], se obtuvieron una serie de parámetros que proporcionan una estimación de la velocidad de cristalización global (T_k-T_c) y de la distribución de tamaños cristalinos (Δw), mientras que del análisis de cristalización no isotérmica propuesto por Dobreva y Gutzow (Figs. 5.5b-5.10b) se obtuvo un parámetro relacionado con la actividad de nucleación (ϕ) de substratos sólidos sobre el polipropileno. Un menor valor ϕ y de T_k-T_c implica una mayor velocidad de nucleación y de cristalización global respectivamente, mientras que un menor valor de Δw indica una menor distribución de tamaños cristalinos. Los valores de estos parámetros aparecen recogidos en la Tabla 5.2.

Con respecto a las mezclas sin microesferas de vidrio, pudo observarse que la adición de PET al polipropileno aumentó notablemente la temperatura de cristalización del PP. En este sentido, se ha reportado un incremento remarcable de la temperatura de cristalización del PP en compuestos de PP con fibra de PET [López-Manchado 1999]. En dicho trabajo, las fibras de PET indujeron la formación de una estructura transcristalina. En la presente tesis, no se observó transcristalinidad en el polipropileno, debido probablemente a la forma esférica de la fase dispersa de PET.

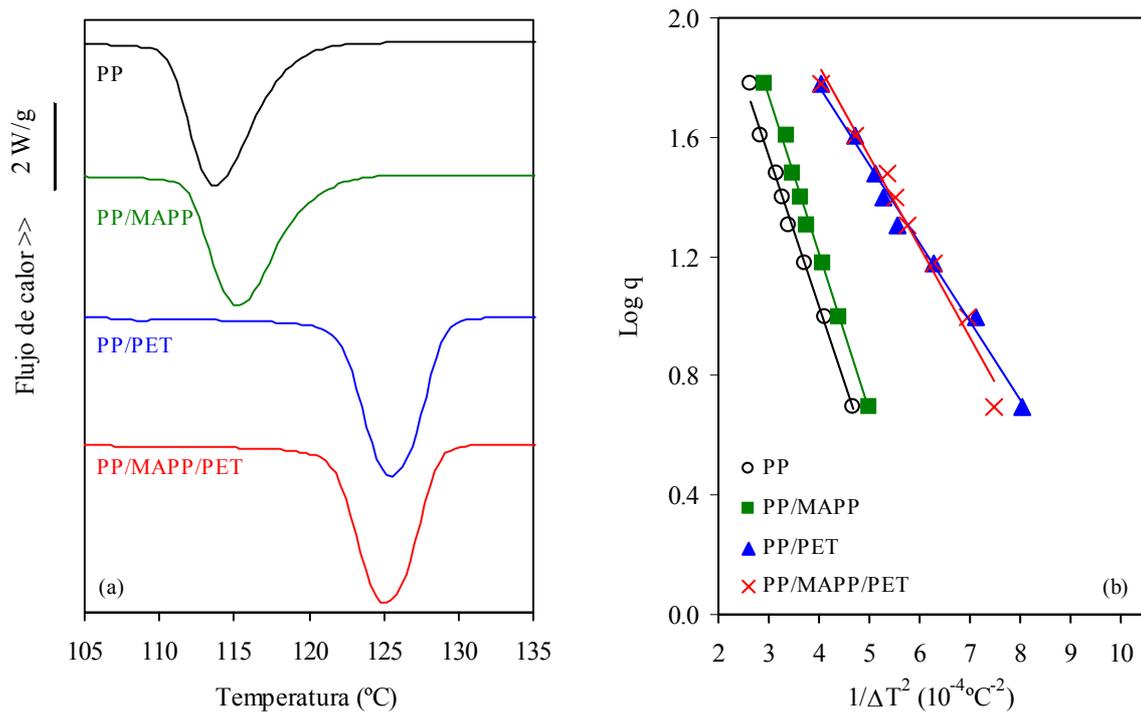


Figura 5.5. (a) Endotermas de cristalización registradas a 10 °C/min y (b) linealización de $\log q$ vs $1/\Delta T^2$ para las mezclas sin microesferas de vidrio.

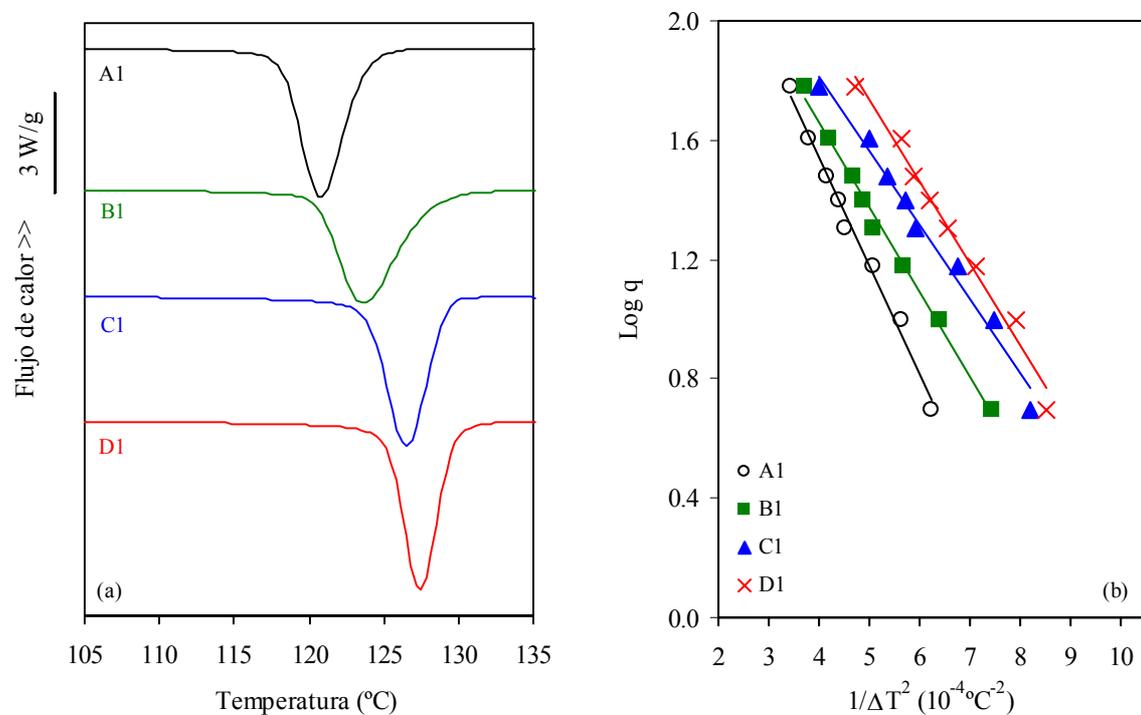


Figura 5.6. (a) Endotermas de cristalización registradas a 10 °C/min y (b) linealización de $\log q$ vs $1/\Delta T^2$ de los compuestos con microesferas de vidrio sin tratamiento superficial.

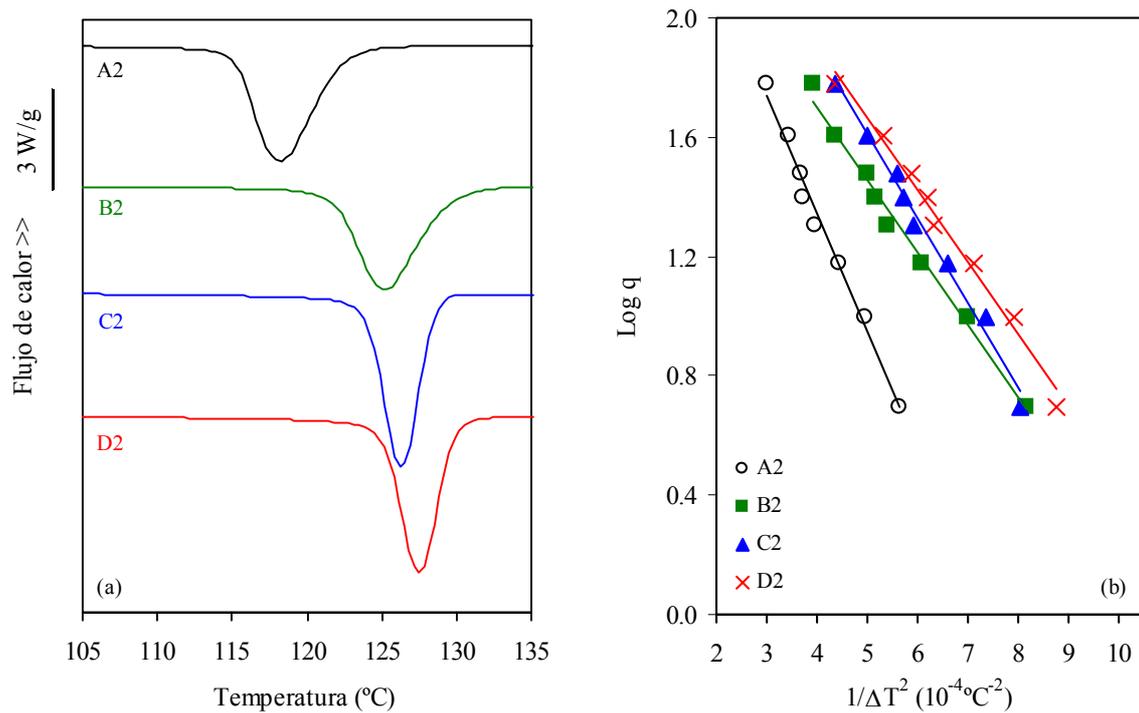


Figura 5.7. (a) Endotermas de cristalización registradas a 10 °C/min y (b) linealización de $\log q$ vs $1/\Delta T^2$ de los compuestos con microesferas de vidrio tratadas con el silano Z-6030.

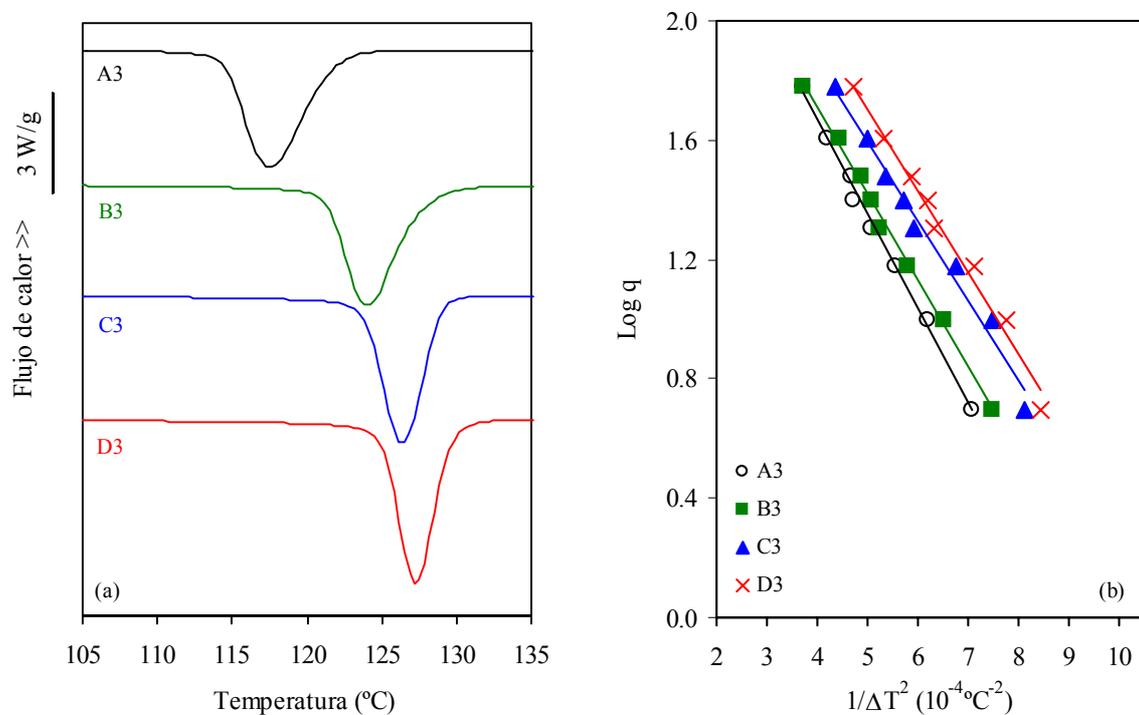


Figura 5.8. (a) Endotermas de cristalización registradas a 10 °C/min y (b) linealización de $\log q$ vs $1/\Delta T^2$ de los compuestos con microesferas de vidrio tratadas con el silano A-189.

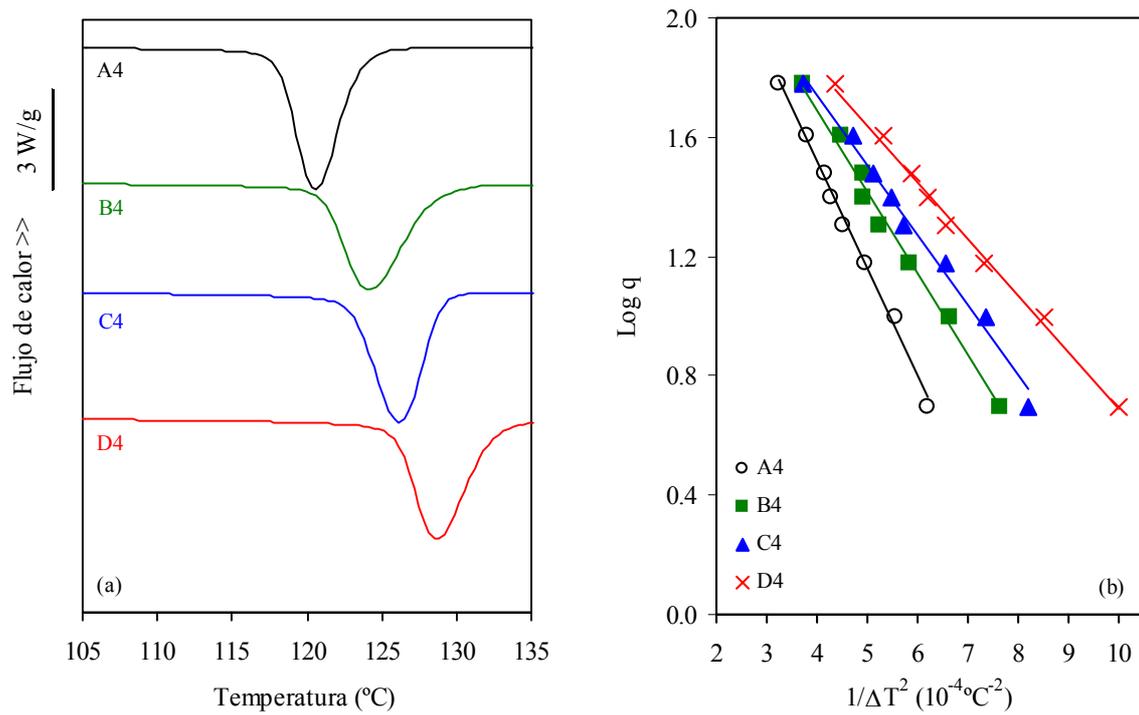


Figura 5.9. (a) Endotermas de cristalización registradas a 10 °C/min y (b) linealización de $\log q$ vs $1/\Delta T^2$ de los compuestos con microesferas de vidrio tratadas con el silano Z-6020.

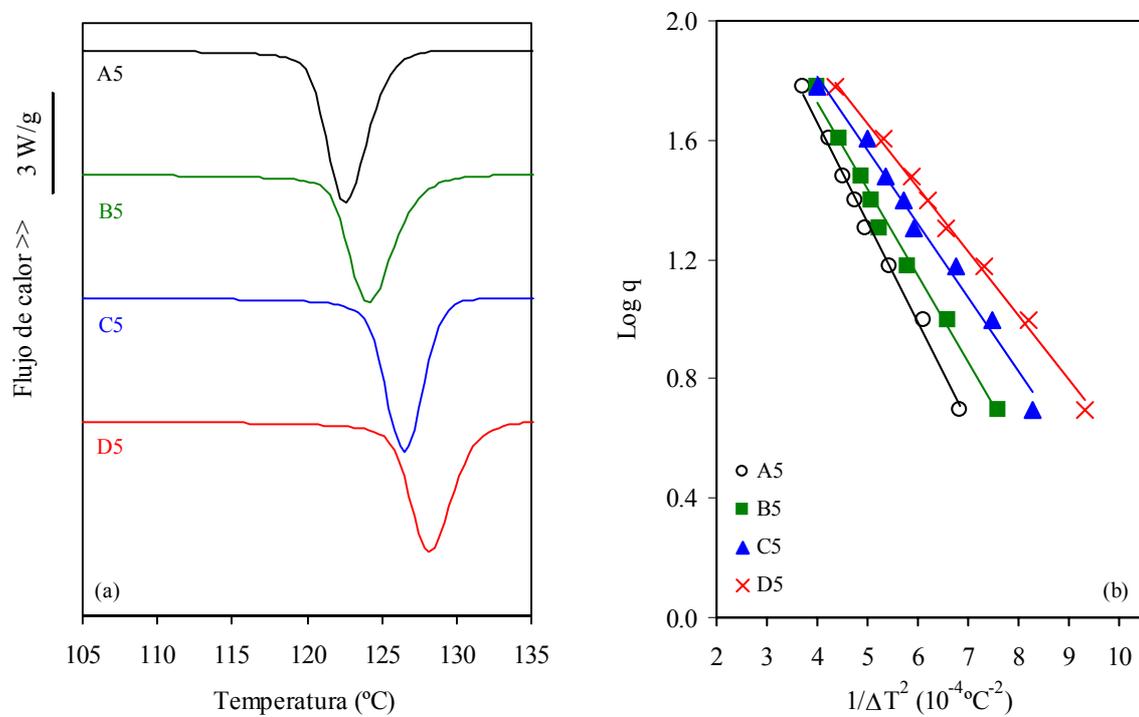


Figura 5.10. (a) Endotermas de cristalización registradas a 10 °C/min y (b) linealización de $\log q$ vs $1/\Delta T^2$ de los compuestos con microesferas de vidrio tratadas con el silano Z-6032.

Tabla 5.2. Parámetros de cristalización y de fusión obtenidos por DSC.

<i>Compuesto</i>	<i>Cristalización</i>					<i>Fusión</i>	
	T_k (°C)	T_c (°C)	$T_k - T_c$	Δw	ϕ	T_m (°C)	X_m (°C)
<i>PP</i>	118.8	113.9	4.9	4.8	1.00	163.0	55.5
<i>A1</i>	123.7	120.9	2.8	3.2	0.72	162.5	53.9
<i>A2</i>	122.4	118.3	4.1	4.4	0.77	162.5	53.9
<i>A3</i>	125.7	122.0	3.7	3.8	0.62	164.8	51.6
<i>A4</i>	123.6	120.6	3.0	3.2	0.71	162.8	54.4
<i>A5</i>	125.5	122.6	2.9	3.1	0.66	163.4	55.1
<i>PP/MAPP</i>	120.3	115.3	5.0	5.0	1.00	160.1	53.9
<i>B1</i>	128.1	123.5	4.6	4.4	0.53	164.7	56.8
<i>B2</i>	129.7	125.3	4.4	4.6	0.46	164.8	55.2
<i>B3</i>	128.1	123.9	4.2	3.9	0.55	164.7	52.4
<i>B4</i>	128.5	124.3	4.2	4.4	0.52	163.2	54.2
<i>B5</i>	127.5	124.2	3.3	3.5	0.55	163.1	56.0
<i>PP/PET</i>	129.2	125.6	3.6	4.5	0.52	165.7	57.3
<i>C1</i>	129.2	126.5	2.7	3.1	0.49	164.4	60.5
<i>C2</i>	128.6	126.2	2.4	2.7	0.56	164.1	64.9
<i>C3</i>	128.9	126.5	2.4	3.0	0.53	164.0	61.0
<i>C4</i>	128.9	126.2	2.7	3.6	0.46	165.1	60.2
<i>C5</i>	129.0	126.5	2.5	2.9	0.49	164.1	60.8
<i>PP/MAPP/PET</i>	129.3	125.1	4.2	4.7	0.51	164.6	56.2
<i>D1</i>	129.6	127.5	2.1	2.5	0.52	164.4	61.3
<i>D2</i>	129.8	127.5	2.3	2.8	0.46	165.1	60.3
<i>D3</i>	129.2	127.2	2.0	2.7	0.52	164.1	60.5
<i>D4</i>	131.2	128.2	3.0	3.8	0.36	165.4	62.7
<i>D5</i>	131.2	128.2	3.0	3.2	0.41	165.1	60.2

Por su parte, el parámetro de actividad de nucleación (ϕ) se redujo hasta un valor de 0.52 con la incorporación de PET al polipropileno, lo que indica una elevada velocidad de nucleación. Además, a partir del menor valor del parámetro T_k-T_c se infirió una mayor velocidad de cristalización global. Ello comportó que los valores del parámetro de distribución de tamaños cristalinos fuesen menores que en el caso del PP puro.

La incorporación de MAPP tanto en el PP como en la mezcla PP/PET no varió de manera significativa las características del proceso de cristalización del polipropileno. Algunos autores han reportado que pequeñas cantidades de MAPP actúan como agentes nucleantes en el polipropileno homopolímero [Duvall 1994, Cho 1999, Seo 2000], aunque en nuestro caso, este efecto no se ha apreciado de manera relevante.

Una mayor actividad de nucleación debe traducirse en una reducción global del tamaño de las entidades cristalinas del polipropileno homopolímero isotáctico [Menczel 1983, Varga 1992]. La Figura 5.11 muestra la textura cristalina del polipropileno tras ser sometido a cristalización isotérmica a 137 °C, pudiéndose observar un número reducido de esferulitas, con un tamaño comprendido entre 30 y 60 μm . El tamaño esferulítico observado en la mezcla PP/MAPP es muy parecido al del polipropileno puro (Fig. 5.12). Por el contrario, las Figuras 5.13 y 5.14 muestran una drástica disminución global de los tamaños cristalinos, así como de un elevado número de entidades cristalinas, bastante irregulares, que confirman el marcado carácter nucleante del PET sobre el PP.

En las muestras cargadas, se evidenció un aumento remarcable de la velocidad de nucleación a partir del incremento de la temperatura de cristalización y de la reducción de los valores de ϕ . En este sentido, existen trabajos que demuestran la acción nucleante tanto de microesferas de vidrio [Stricker 1997, Gordillo 2000] como de fibras de vidrio [Bogoeva-Gaceva 2001] en el PP. No obstante, la actividad de nucleación de las esferas de vidrio en el PP es menor que la mostrada por cargas minerales como el talco ($\phi=0.32$ [Alonso 1997]), hidróxido de magnesio ($\phi=0.52$ [Velasco 2001]) o hidróxido de aluminio ($\phi=0.53$ [Velasco 2002]), o a la mostrada por el PET. Asimismo, se apreció una ligera reducción del valor de Δw , como consecuencia del menor valor de T_k-T_c .

La presencia de MAPP potenció la actividad de nucleación de las microesferas de vidrio, provocando una reducción significativa de los valores de ϕ para todos los compuestos con matriz PP/MAPP. Esta mayor velocidad de nucleación no se vio reflejada en una mayor velocidad de cristalización global, ya que no se apreciaron diferencias notables en los valores de T_k-T_c con relación al mostrado por el polipropileno. Asimismo, no se observaron diferencias en la distribución de tamaños cristalinos. Estos resultados parecen sugerir que existe una menor velocidad de crecimiento cristalino en estos compuestos.

Por su parte, la incorporación de microesferas de vidrio en las mezclas PP/PET y PP/MAPP/PET no resultó en variaciones significativas del parámetro ϕ con respecto a estas mezclas sin vidrio. No obstante, se apreció una mayor velocidad de cristalización global, que condujo a distribuciones de tamaños cristalinos más estrechas (menores valores de Δw). Cabe destacar que en los compuestos con vidrio no fue posible analizar la textura cristalina del polipropileno debido al elevado porcentaje de vidrio presente en estos materiales.

Con respecto a los tratamientos superficiales aplicados sobre la superficie del vidrio, si bien no existe en la literatura un consenso general sobre el efecto que producen sobre el proceso de cristalización del polipropileno, en la presente tesis se observó, de forma general, que el empleo de silanos que poseen algún grupo funcional amino (silanos Z-6020 y Z-6032) potencian ligeramente la actividad de nucleación del vidrio, aunque no se encuentra una tendencia definida en el efecto sobre la velocidad de cristalización global y en la distribución de tamaños cristalinos.

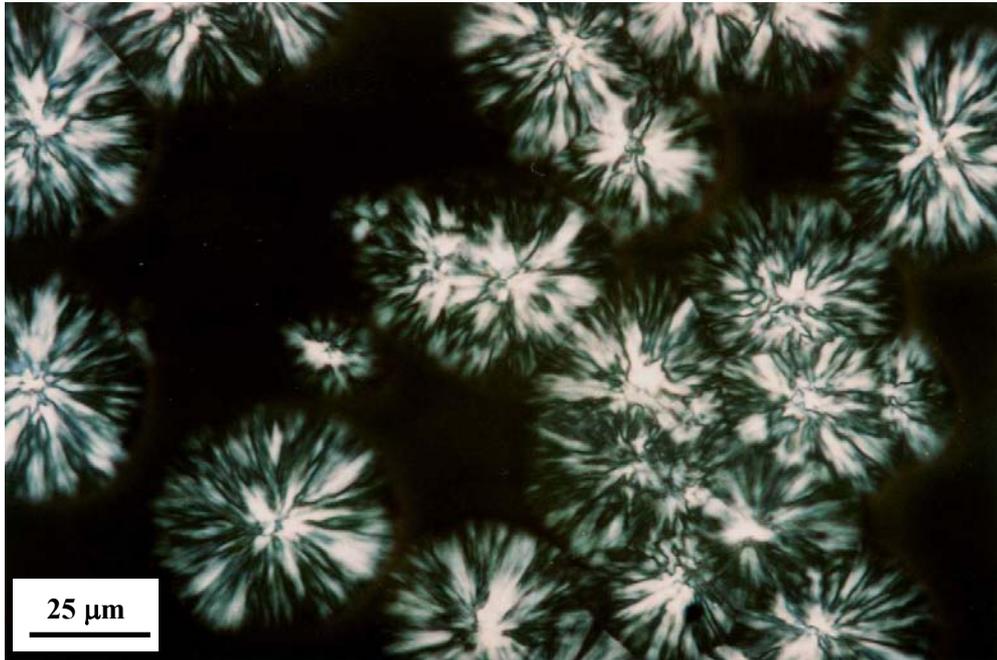


Figura 5.11. Micrografía óptica con luz polarizada de una muestra de PP cristalizada a 137 °C durante 10 minutos.

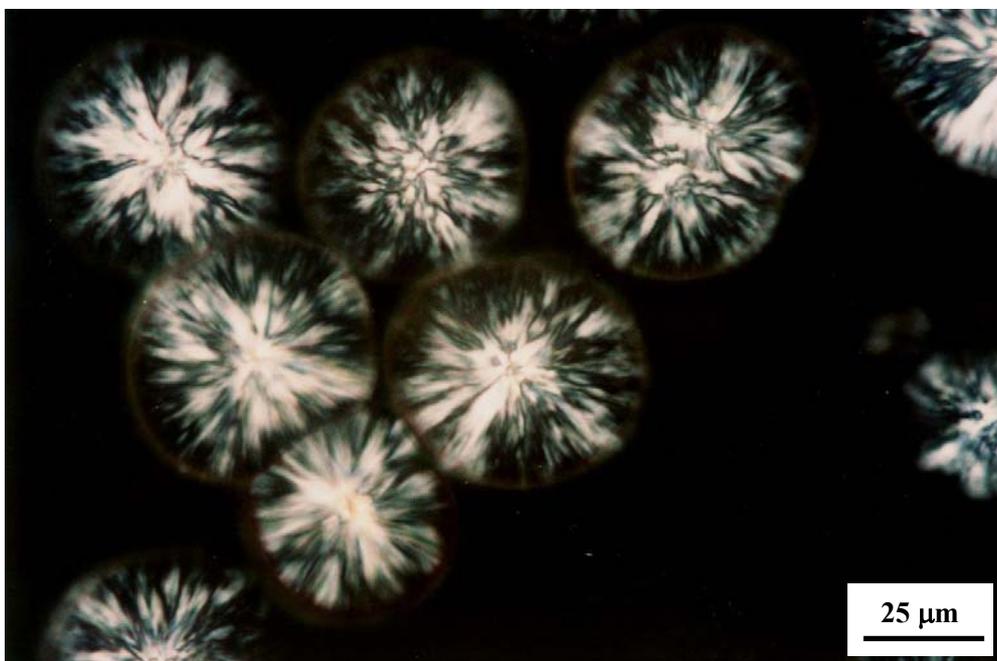


Figura 5.12. Micrografía óptica con luz polarizada de la mezcla PP/MAPP cristalizada a 137 °C durante 10 minutos.

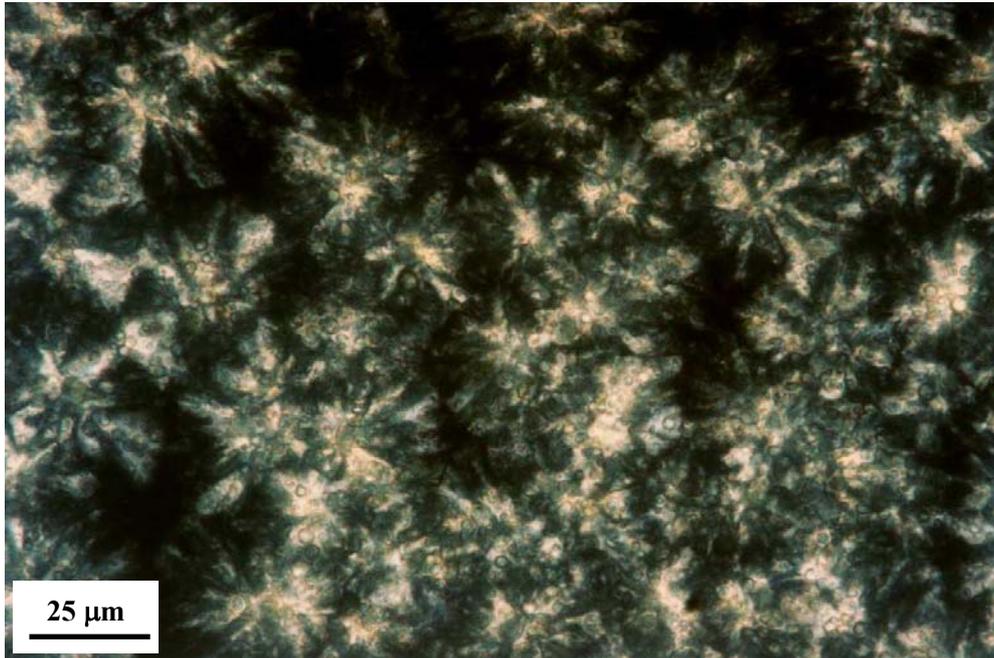


Figura 5.13. Micrografía óptica con luz polarizada de la mezcla PP/PET cristalizada a 137 °C durante 10 minutos.

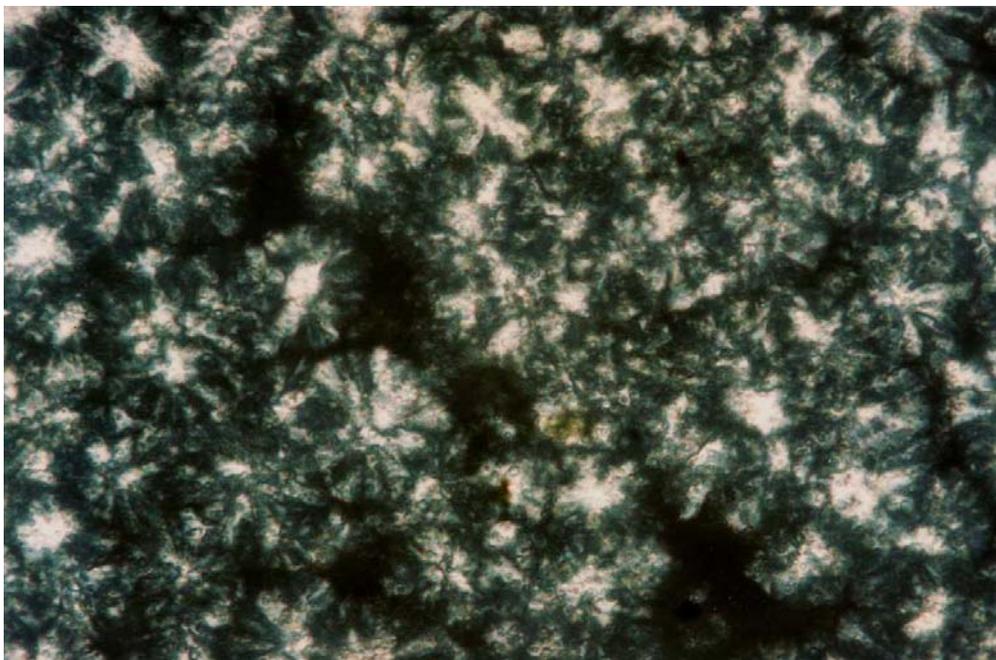


Figura 5.14. Micrografía óptica con luz polarizada de la mezcla PP/MAPP/PET cristalizada a 137 °C durante 10 minutos.

5.3.2. Comportamiento de fusión

En primer lugar, con respecto a las mezclas sin vidrio, puede apreciarse (Fig. 5.15a) la endoterma de fusión del polipropileno puro, que muestra una señal ancha y asimétrica, que se relaciona habitualmente con la fusión progresiva de entidades cristalinas. La incorporación de MAPP provocó una caída del valor de la temperatura de fusión (Tabla 5.2), debido probablemente a los grupos anhídridos injertados en el polipropileno, que pueden dificultar el ordenamiento de sus cadenas, lo que resulta en cristales de menor perfección. La presencia de PET tanto en el polipropileno como en la mezcla PP/MAPP comportó un incremento de la temperatura de fusión, así como de una señal más estrecha (Fig. 5.15), que podría relacionarse con el marcado carácter nucleante del PET sobre el PP, que produce una estructura cristalina más fina, que se suele relacionar con un incremento de la temperatura de fusión.

Por otro lado, la adición de microesferas de vidrio comportó diferencias significativas en la forma del pico de los compuestos sin PET, así como un ligero incremento de la temperatura de fusión en los compuestos de matriz PP/MAPP. Por su parte, la presencia de vidrio no afectó de manera significativa ni a la forma de la señal ni a la temperatura de fusión en aquellos compuestos de matriz PP/PET o PP/MAPP/PET. En algunos casos se apreció la aparición de un pequeño hombro localizado a 145 °C, que suele asociarse a la fusión de la forma cristalina β del polipropileno. No se observó ningún efecto relevante debido al tratamiento superficial de las microesferas de vidrio (Fig. 5.15).

Se apreció una reducción considerable del grado de subenfriamiento ($T_m - T_c$) del PP puro cuando se comparó con el de las mezclas no cargadas y con los compuestos con vidrio. Esta caída en el grado de subenfriamiento es una característica típica de polímeros con substratos capaces de nuclear y por tanto, el pequeño incremento en los valores de la temperatura de fusión no debe achacarse a una mayor estabilidad de las entidades cristalinas, sino a diferencias en la cinética de cristalización [Velasco 1996].

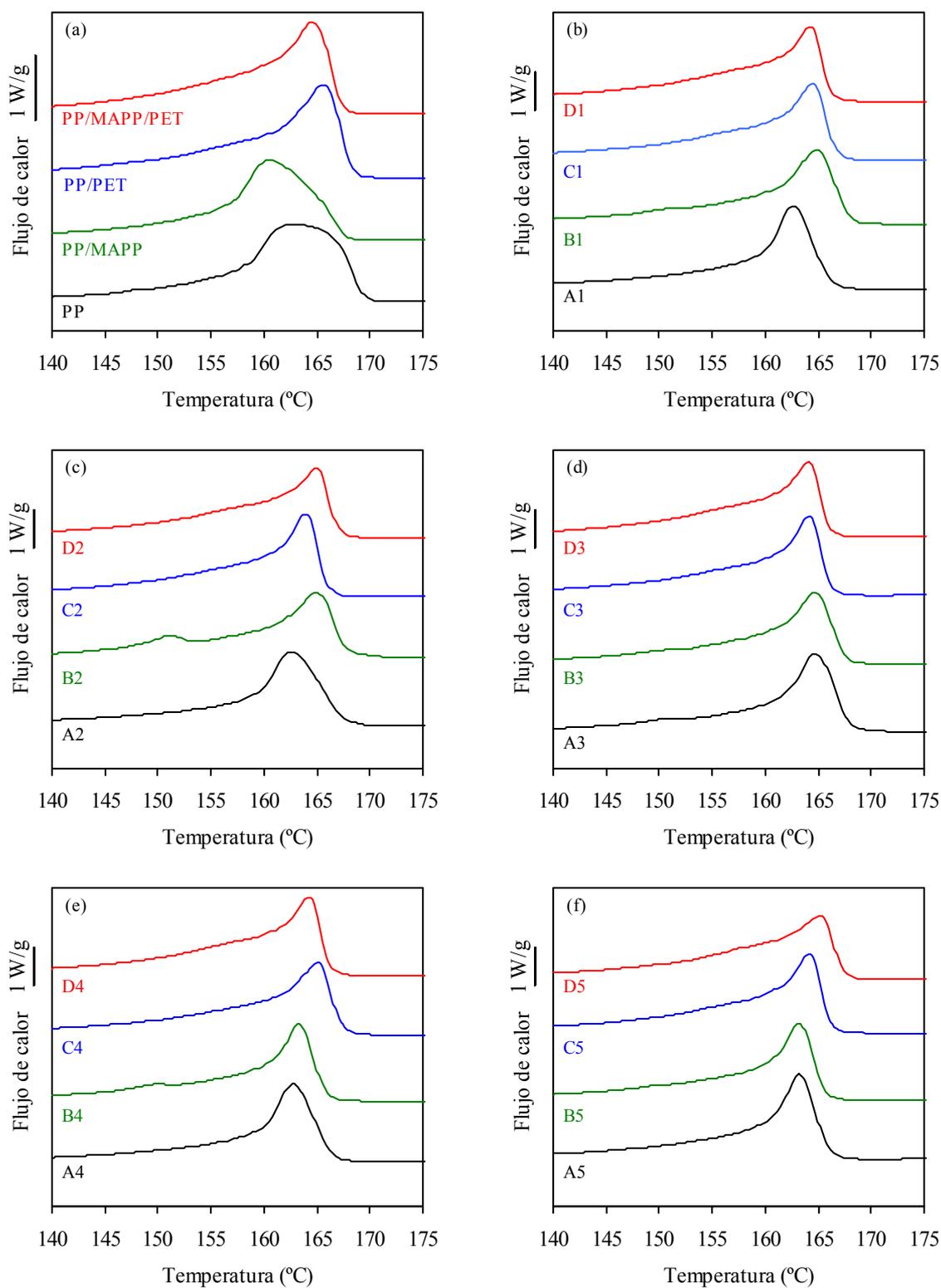


Figura 5.15. Endotermas de fusión de las (a) mezclas no cargadas y de los compuestos con vidrio (b) no tratado, o tratado superficialmente con los silanos (c) Z-6030, (d) A-189, (e) Z-6020 y (f) Z-6032. Velocidad = 10 °C/min.

5.3.3. *Cristalinidad y orientación de la fase cristalina*

Se han encontrado pequeñas diferencias en los valores del grado de cristalinidad (Tabla 5.2) obtenido a partir de las señales de fusión registradas por DSC, pudiendo ser debidas al error experimental. No obstante, si estas diferencias son tomadas en cuenta, se aprecia que en las mezclas no cargadas la adición de PET al polipropileno aumentó ligeramente su grado de cristalinidad, mientras que la presencia de MAPP lo redujo levemente.

En los materiales con vidrio, éste provocó una pequeña reducción del grado de cristalinidad del PP en los compuestos sin PET. Por su parte, en los compuestos con PET se observó un incremento en los valores de cristalinidad. No se apreció ningún efecto marcado debido al tratamiento de las microesferas de vidrio con silanos organofuncionales.

Es posible estimar la cristalinidad del polipropileno a partir de la relación de áreas, en un difractograma de rayos X, entre la señal de fase cristalina y la señal total, aplicando el método de Weidinger y Hermans [Alexander 1969]. Sin embargo, debido a la forma de determinación de la línea base y a la interferencia de las diversas señales, se ha de interpretar como un valor relativo.

En las Figuras 5.16-5.20 se muestran los difractogramas de rayos X registrados para los compuestos estudiados, donde pueden observarse los máximos de difracción característicos de la forma α del polipropileno, relacionada con los planos (110), (040) y (130), (041) y (111) localizados en ángulos $2\theta=13.9^\circ$, 16.7° , 18.5° , 21.2° y 21.9° [Foresta 2001]. Los valores de cristalinidad (X_{WAXD}) obtenidos aparecen recogidos en la Tabla 5.4.

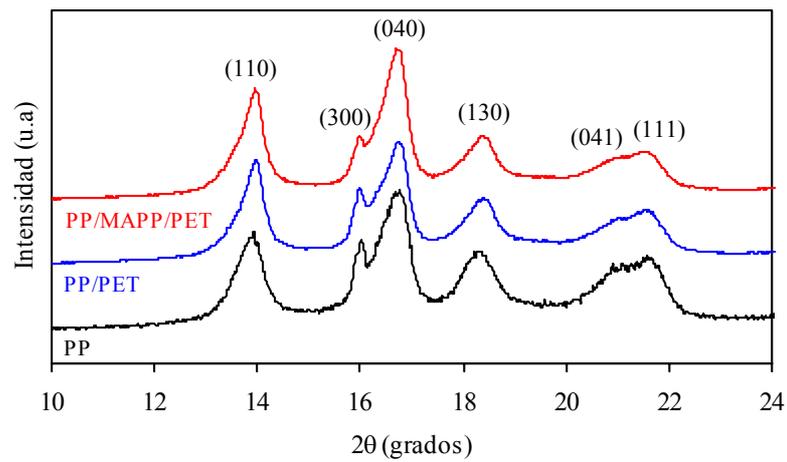


Figura 5.16. Difractogramas WAXD de las mezclas sin microesferas de vidrio.

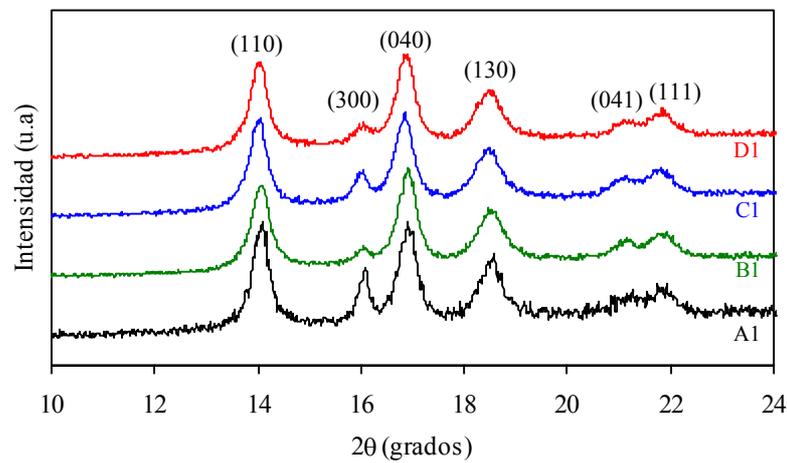


Figura 5.17. Difractogramas WAXD de los compuestos con vidrio sin tratamiento superficial.

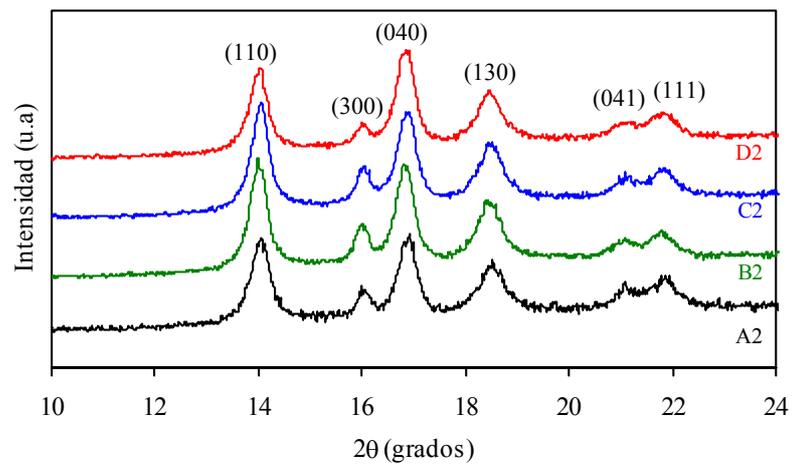


Figura 5.18. Difractogramas WAXD de los compuestos con vidrio tratado con el silano Z-6030.

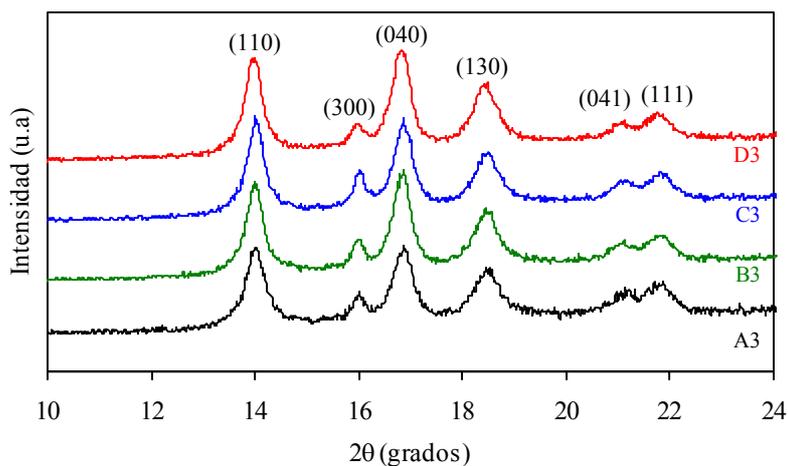


Figura 5.19. Difractogramas WAXD de los compuestos con vidrio tratado con el silano A-189.

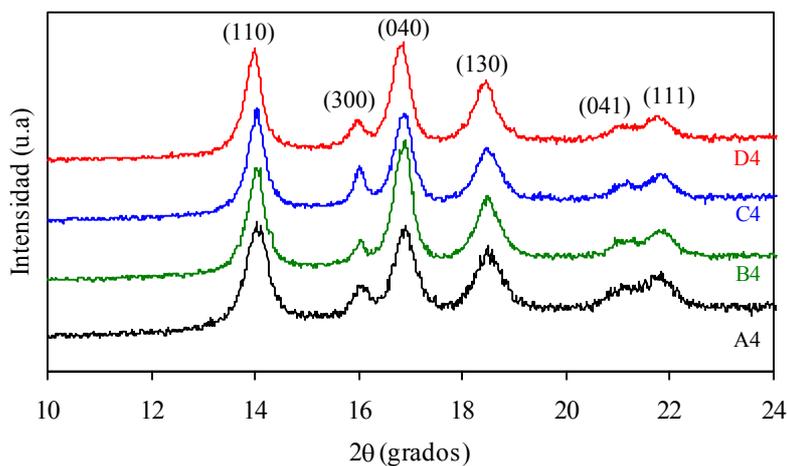


Figura 5.20. Difractogramas WAXD de los compuestos con vidrio tratado con el silano Z-6020.

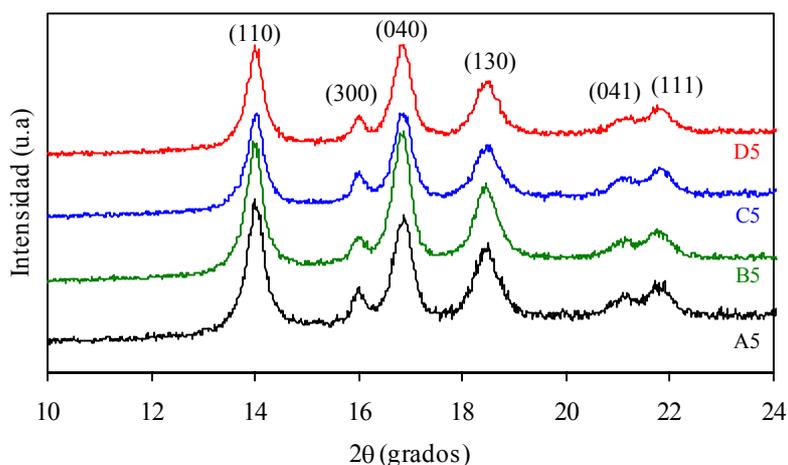


Figura 5.21. Difractogramas WAXD de los compuestos con vidrio tratado con el silano Z-6032.

Tabla 5.3. Cristalinidad, relación de intensidades de los planos (040) y (110) y porcentaje de fase β obtenidos a partir de difractogramas de rayos X.

<i>Compuesto</i>	X_{WAXD} (%)	$\frac{I(040)}{I(110)}$	$\frac{\beta}{\alpha + \beta}$
<i>PP</i>	42.4	1.44	0.17
<i>A1</i>	49.9	0.98	0.15
<i>A2</i>	48.9	1.06	0.16
<i>A3</i>	48.9	1.00	0.15
<i>A4</i>	48.9	0.97	0.14
<i>A5</i>	49.9	0.90	0.17
<i>PP/MAPP</i>	—	—	—
<i>B1</i>	51.3	1.17	0.11
<i>B2</i>	51.1	0.97	0.15
<i>B3</i>	50.1	1.10	0.14
<i>B4</i>	47.4	1.21	0.12
<i>B5</i>	48.3	1.07	0.11
<i>PP/PET</i>	45.9	1.17	0.21
<i>C1</i>	50.8	1.05	0.15
<i>C2</i>	50.3	1.01	0.15
<i>C3</i>	50.1	0.99	0.17
<i>C4</i>	49.7	0.95	0.16
<i>C5</i>	49.0	0.93	0.15
<i>PP/MAPP/PET</i>	45.4	1.35	0.17
<i>D1</i>	49.9	1.08	0.13
<i>D2</i>	49.4	1.20	0.13
<i>D3</i>	50.3	1.07	0.13
<i>D4</i>	49.8	1.06	0.13
<i>D5</i>	51.9	1.02	0.13

Los valores de cristalinidad del PP difieren ligeramente a los obtenidos por DSC, ya que por WAXD, si bien en las mezclas no cargadas la incorporación de PET incrementó ligeramente la cristalinidad del polipropileno, en los compuestos con vidrio todos ellos mostraron un valor de cristalinidad entorno al 50 %, independientemente de la composición de matriz empleada.

Es posible evaluar, a partir de los registros de difracción de rayos X, la orientación de la fase cristalina α del PP a partir del cociente de intensidades entre los planos (040) y (110). Un mayor valor de esta relación comporta una mayor orientación del eje cristalino b del polipropileno. Se encuentran en la literatura diversos valores de esta relación de intensidades para compuestos cargados de polipropileno [Díez-Gutiérrez 1999, Velasco 2001], e incluso algunos autores han reportado valores para una mezcla isotrópica de cristalitas de polipropileno de 0.54 [Addink 1965] y valores comprendidos entre 0.67 y 0.77 [Rybnikar 1989].

Se apreció que la incorporación de PET y/o microesferas de vidrio produjo una homogeneización de la orientación del polipropileno, ya que los valores de la relación de intensidades en estos casos eran muy similares, aproximadamente 1. El efecto del PET contrasta con lo observado en compuestos de polipropileno con fibra de PET, en los que el crecimiento cristalino a lo largo del eje b se veía notablemente afectado por la presencia de las fibras de PET, incrementando la orientación de este eje [Saujanya 2001]. Cabe destacar que substratos con una elevada relación de aspecto pueden inducir la formación de estructuras transcristalinas en el PP [Tan 1990, Thomason 1992].

Por otro lado, la elevada concentración de microesferas presente en los compuestos dificultaría la orientación preferente de las cadenas de polipropileno durante el flujo de moldeo [Gordillo 2000]. De forma general, se observa que el tratamiento superficial de las partículas con agentes de acoplamiento tipo silano conduce a una reducción del grado de orientación del eje b del polipropileno. Independientemente de la composición de matriz empleada, el silano Z-6032 presentó el menor valor de la relación de intensidades en todos los casos.

Por su parte, se observó un incremento de la orientación del polipropileno con la presencia de MAPP en la composición del material. En este sentido, es probable que la acción compatibilizante del copolímero de injerto comporte una reorganización de las cadenas de polipropileno, que podrían adoptar una orientación preferente [Fujiyama 1992].

Los difractogramas WAXD mostraron asimismo la presencia del plano (300), que aparece a $2\theta=16.7^\circ$, que se asocia a la forma cristalina β del polipropileno. Los aspectos principales implicados en la nucleación y cristalización de la fase β del polipropileno han sido estudiados extensamente [Varga 1992]. Esta forma cristalina alotrópica aparece a temperaturas de cristalización por debajo de 140°C aproximadamente, favorecida también por elevados grados de cizalla.

Se ha definido un parámetro que proporciona información sobre la fracción de fase β presente en los compuestos estudiados propuesto por Turner-Jones [1964], que se expresa como la relación entre la intensidad de la reflexión del plano (300) dividido por la suma de las reflexiones de los planos (300), (040), (110) y (130), estos tres últimos pertenecientes a la fase α del PP. Esta relación $\beta / (\alpha+\beta)$ se denomina en el texto como concentración de fase β , cuyos valores se recogen en la Tabla 5.3.

Se observó que la presencia de PET y de manera un poco más marcada la adición conjunta de MAPP y PET provocó una reducción del porcentaje de esta fase. Este efecto se mostró más marcado con la incorporación de microesferas de vidrio, no apreciándose ninguna tendencia clara con respecto a los diversos tratamientos superficiales empleados. A raíz de los valores de actividad de nucleación, podría deducirse que esta reducción del porcentaje de fase β es debida a una mayor nucleación de fase α , promovida por la incorporación de estos substratos.

5.4. COMPORTAMIENTO DINÁMICO-MECÁNICO

Para obtener unos valores representativos de la respuesta mecánica del material bajo condiciones dinámicas, se efectuaron mediciones correspondientes al módulo dinámico de almacenamiento y al factor de pérdidas viscoelásticas a temperatura ambiente, que aparecen recogidos en la Tabla 5.4.

Los valores del módulo de almacenamiento obtenidos indicaron que la adición de PET al polipropileno comportó un ligero aumento de la rigidez de la muestra, debido a la mayor rigidez del PET con respecto al polipropileno. Por su parte, la incorporación de MAPP a la mezcla PP/PET resultó en un nuevo incremento en el valor del módulo de almacenamiento. La adición de microesferas de vidrio resultó en un marcado aumento del valor de E' , como consecuencia de la elevada rigidez del vidrio. No se apreció ningún efecto significativo debido al tratamiento superficial de las microesferas de vidrio.

Se observó una disminución en el valor del factor de pérdidas viscoelásticas ($\tan \delta$) con la presencia de PET en la composición de la matriz. Este fenómeno está relacionado con el ligero aumento observado en el valor del módulo de almacenamiento. A temperatura ambiente, el PET se encuentra por debajo de su temperatura de transición vítrea, por lo que su movilidad molecular está fuertemente restringida, hecho que comporta que los fenómenos de disipación viscosa de la mezcla se vean reducidos ligeramente. La presencia de MAPP comportó una nueva caída del valor $\tan \delta$. Este fenómeno ha sido relacionado con una mejora de la adhesión interfacial, que provoca una disminución de los valores del factor de pérdidas [Amash 1997, Bikiaris 2001], así como un incremento en los valores del módulo de almacenamiento, tal y como hemos observado.

Los valores de $\tan \delta$ disminuyeron ostensiblemente con la incorporación de un 50 % en peso de microesferas de vidrio. Se apreció que todos los compuestos con vidrio tratado superficialmente con aminosilanos (Z-6020 y Z-6032) presentaron los menores valores del factor de pérdidas viscoelásticas.

Tabla 5.4. Parámetros mecánico-dinámicos. ^{a)} ensayos isotérmicos ^{b)} ensayos dinámicos

<i>Compuesto</i>	$E' ^a)$ (GPa)	$\tan \delta^a)$	$T_g ^b)$ (°C)	$T_{\alpha'} ^b)$ (°C)
<i>PP</i>	1.6	0.054	-0.80	52.37
<i>A1</i>	3.0	0.041	-1.07	56.06
<i>A2</i>	3.5	0.040	-0.51	61.57
<i>A3</i>	3.2	0.039	-1.39	61.10
<i>A4</i>	2.9	0.035	0.51	61.07
<i>A5</i>	3.2	0.030	0.61	59.44
<i>PP/MAPP</i>	—	—	—	—
<i>B1</i>	2.8	0.040	0.20	57.65
<i>B2</i>	3.1	0.039	0.22	61.65
<i>B3</i>	3.2	0.035	0.19	62.51
<i>B4</i>	3.3	0.035	0.93	61.67
<i>B5</i>	3.0	0.032	0.85	61.71
<i>PP/PET</i>	1.7	0.046	0.34	52.14
<i>C1</i>	3.1	0.034	0.06	57.07
<i>C2</i>	3.1	0.032	0.02	59.62
<i>C3</i>	3.0	0.040	0.77	59.77
<i>C4</i>	3.0	0.031	0.96	64.99
<i>C5</i>	3.3	0.029	1.19	61.88
<i>PP/MAPP/PET</i>	1.9	0.042	0.75	54.62
<i>D1</i>	3.4	0.032	0.63	64.52
<i>D2</i>	3.2	0.031	0.62	64.31
<i>D3</i>	3.2	0.030	1.03	59.40
<i>D4</i>	3.4	0.028	1.30	62.65
<i>D5</i>	3.4	0.031	1.34	59.22

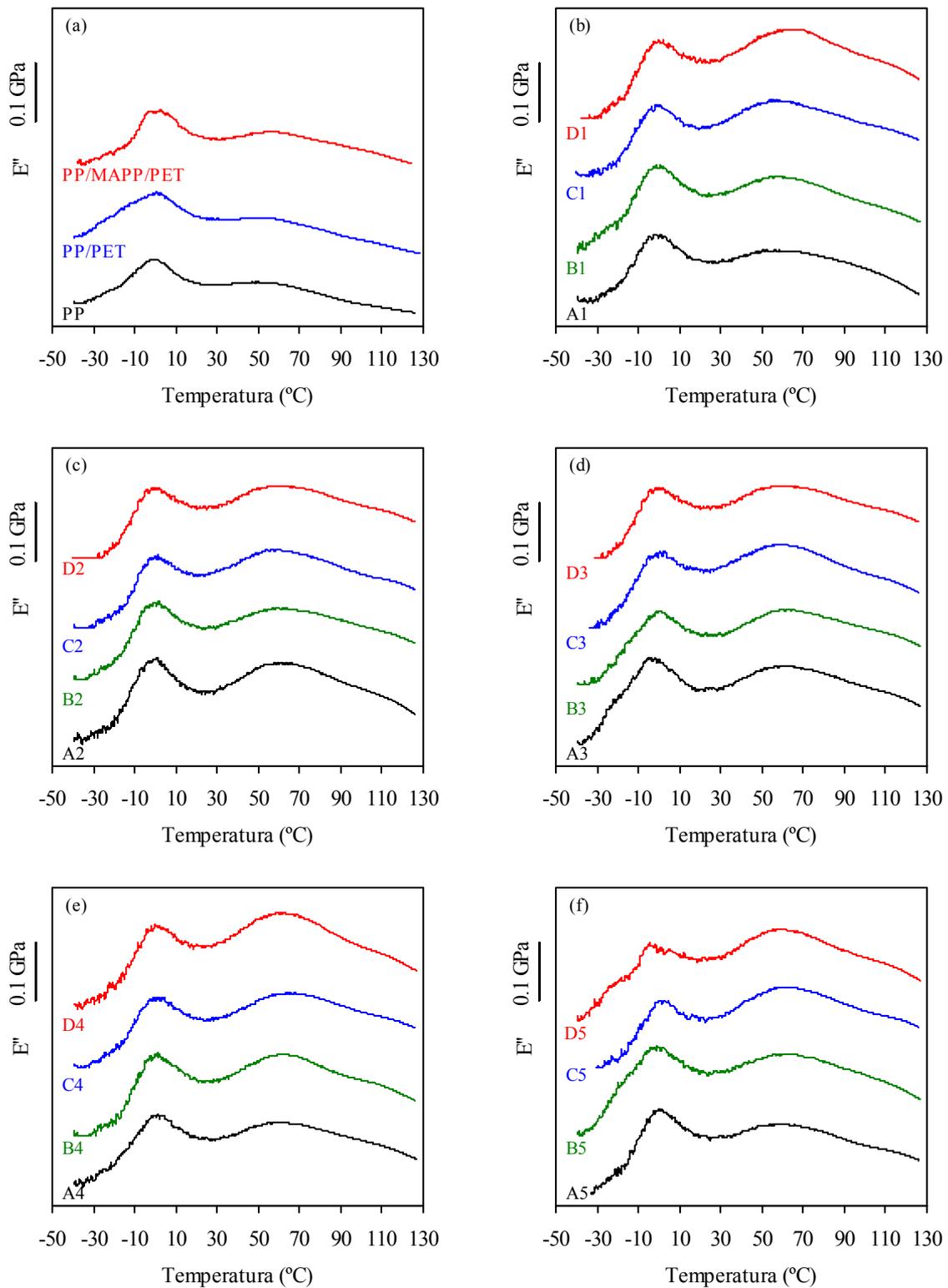


Figura 5.22. Registros dinámicos del módulo de pérdidas (E'') de las (a) mezclas no cargadas y de los compuestos con vidrio (b) no tratado, o tratado superficialmente con los silanos (b) Z-6030, (c) A-189, (d) Z-6020 y (e) Z-6032. Velocidad = 5 °C/min. Frecuencia = 1 Hz.

Por otra parte, se analizó la respuesta mecánica del polipropileno en un barrido de temperaturas. En la Figura 5.22 aparece representada la evolución del módulo de pérdidas (E'') de los compuestos estudiados. En la respuesta dinámica del módulo de pérdidas aparecieron dos relajaciones significativas. La primera de ellas se encontró localizada entorno a 0 °C (relajación β) y la segunda alrededor del intervalo de temperaturas comprendido entre 50-70 °C (relajación α').

La relajación β corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) del polipropileno [Jančář 1991], cuyos valores aparecen recogidos en la Tabla 5.4. Se han encontrado pequeñas diferencias, con valores comprendidos entre -1 y 1 °C. No obstante, de manera general se observó que aquellos materiales que contenían MAPP en su composición mostraron mayores valores de T_g que sus compuestos homólogos sin el copolímero de injerto. Asimismo, para cada serie de compuestos, aquellos con microesferas de vidrio tratadas con aminosilanos (Z-6020 y Z-6032) mostraron los mayores valores de T_g . Estos mayores valores de la temperatura de transición vítrea del polipropileno podrían estar relacionados con un mayor grado de interacción entre la matriz y la carga [Jančář 1991].

El significado físico de la relajación α' es motivo de controversia en la literatura. Mc Crum [1967] la relaciona con deslizamientos lamelares y/o rotación de entidades cristalinas. Por su parte, Jančář [1991] argumenta que esta transición es el resultado de la movilidad de segmentos moleculares en la zona interfacial (la cual tiene por si misma una movilidad restringida); por ello argumenta que esta transición correspondería a una “temperatura de transición vítrea” del polipropileno inmovilizado sobre la superficie de las partículas. Sorprendentemente, Jančář no observa esta transición para contenidos de $Mg(OH)_2$ inferiores a un 20% en volumen. Stricker [1999] justifica su aparición como consecuencia del subenfriamiento, y descarta, por el contrario, que se deba a fenómenos relativos a la inmovilización molecular.

Nuestros valores del máximo de la transición α' ($T_{\alpha'}$) aparecen recogidos en la Tabla 5.4, y al contrario de lo observado por Jančář [1991], en las mezclas sin microesferas de

vidrio hemos podido apreciar la señal de esta relajación α' . Su intensidad y temperatura han resultado ser muy similares para el polipropileno y para la mezcla PP/PET (Fig. 5.22). En la mezcla PP/MAPP/PET, por el contrario, la transición resulta más intensa y está desplazada a mayores temperaturas, lo cual puede surgir como una consecuencia del efecto compatibilizante del copolímero de injerto MAPP.

En los materiales con vidrio, la relajación α' presenta las mayores intensidades. Se aprecia también que la presencia de PET provoca un incremento de dicha intensidad. Es asimismo destacable que, de un modo general, los tratamientos superficiales con silanos incrementaron los valores de $T_{\alpha'}$ con relación a los compuestos con vidrio no tratado.

De nuestros resultados parece observarse que esta relajación α' es dependiente de las interacciones entre el polipropileno y las restantes fases presentes (vidrio y PET), aumentando su intensidad y desplazándose a mayores temperaturas con la presencia de dichas fases, así como con la presencia del agente compatibilizante y los agentes de acoplamiento. Sin embargo, la observación de dicha relajación en el polipropileno puro, indica su relación con la cristalinidad del polímero, y nos hace pensar que las condiciones particulares de moldeo (T^a molde=60 °C, 30 s) y acondicionamiento (110 °C, 24 h) aplicadas sobre él hayan inducido una estructura cristalina particular con capacidad de evolución hacia estados más estables bajo las condiciones impuestas en el análisis por DMTA. Esta evolución consistiría, de acuerdo con lo propuesto por McCrum y Jančář, en una cierta reacomodación de bloques lamelares.

Un análisis mecánico-dinámico en condiciones isotérmicas podría revelar una posible evolución temporal de esta relajación, lo que clarificaría la influencia de la historia térmica del material sobre la relajación α' .

5.5. COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN

A continuación se presentan y se discuten los resultados obtenidos a partir de los ensayos de tracción llevados a cabo sobre los materiales estudiados. Los valores numéricos se relacionan con observaciones morfológicas de la superficie de fractura de las probetas ensayadas. Asimismo, se ha comprobado la aplicabilidad de varios modelos teóricos y semiempíricos, generalmente empleados para la predicción del módulo elástico y de la resistencia a la tracción de materiales cargados con partículas esféricas.

En las Figuras 5.23-5.28 se muestran ejemplos de curvas tensión-elongación de los compuestos, así como del aspecto de las probetas ensayadas. En ellas se refleja el amplio rango de comportamiento que presentan los compuestos del estudio, desde materiales muy resistentes que desarrollan poca plasticidad, hasta materiales poco resistentes con una notable ductilidad.

Existe una primera zona elástica donde la tensión se puede considerar proporcional a la elongación, pudiéndose determinar el módulo elástico de los materiales. Una vez excedido el límite elástico, el material empieza a deformarse plásticamente y alcanza el valor máximo de tensión, utilizado para caracterizar la resistencia a la tracción. En el caso del polipropileno no cargado, esta plasticidad se manifestó con la aparición de un cuello de estricción (Figura 5.23). Este fenómeno no apareció en las mezclas de PP/PET no cargadas ni en ningún compuesto con vidrio. En aquellos compuestos con un elevado grado de ductilidad, se observó un emblanquecimiento a lo largo de la sección paralela de la probeta, asociado a la deformación plástica del material [Liu 1997]. Por su parte, aquellos compuestos con un bajo nivel de ductilidad no mostraron dicho emblanquecimiento.

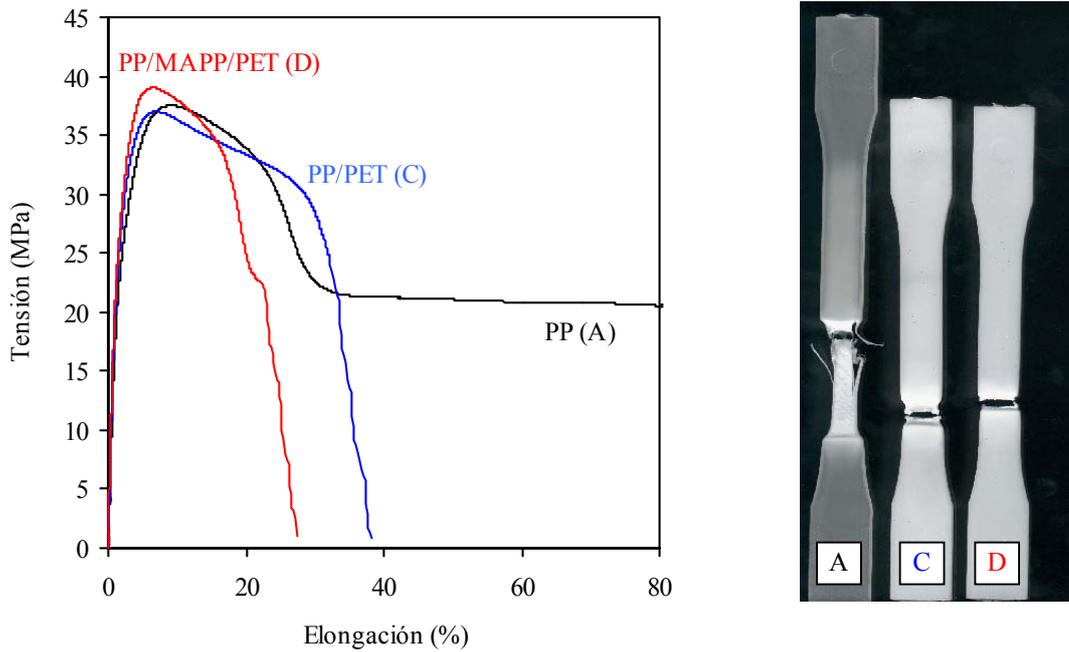


Figura 5.23. Curvas de tracción y probetas ensayadas a una velocidad de 50 mm/min de las mezclas sin microesferas de vidrio.

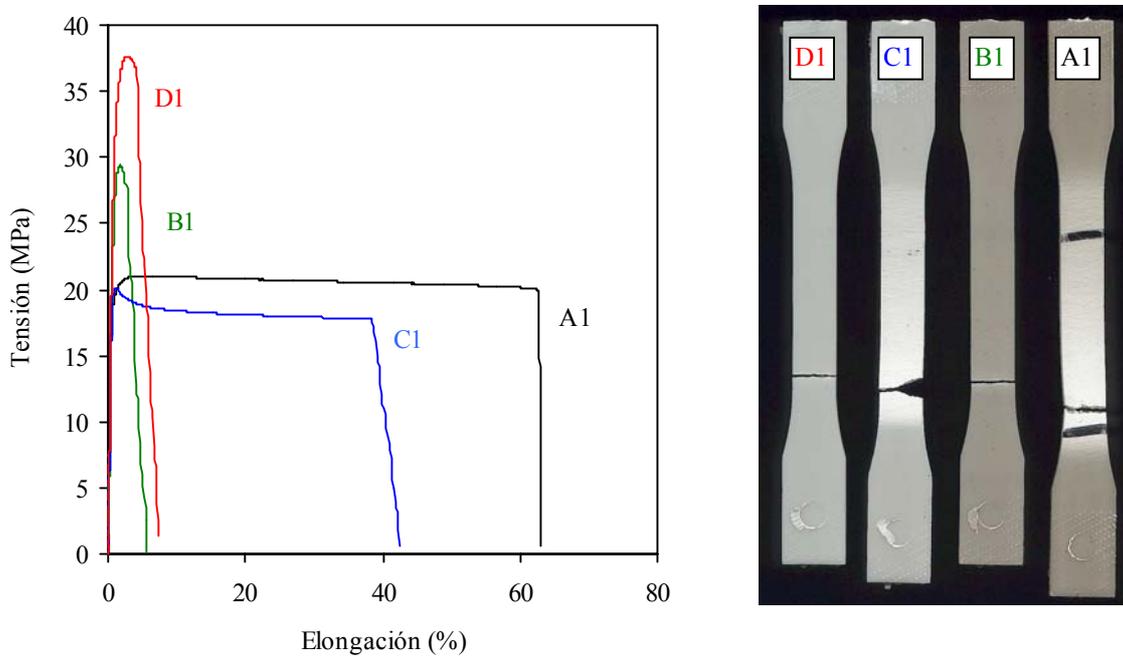


Figura 5.24. Curvas de tracción y probetas ensayadas a una velocidad de 50 mm/min de los compuestos con microesferas de vidrio sin tratamiento superficial.

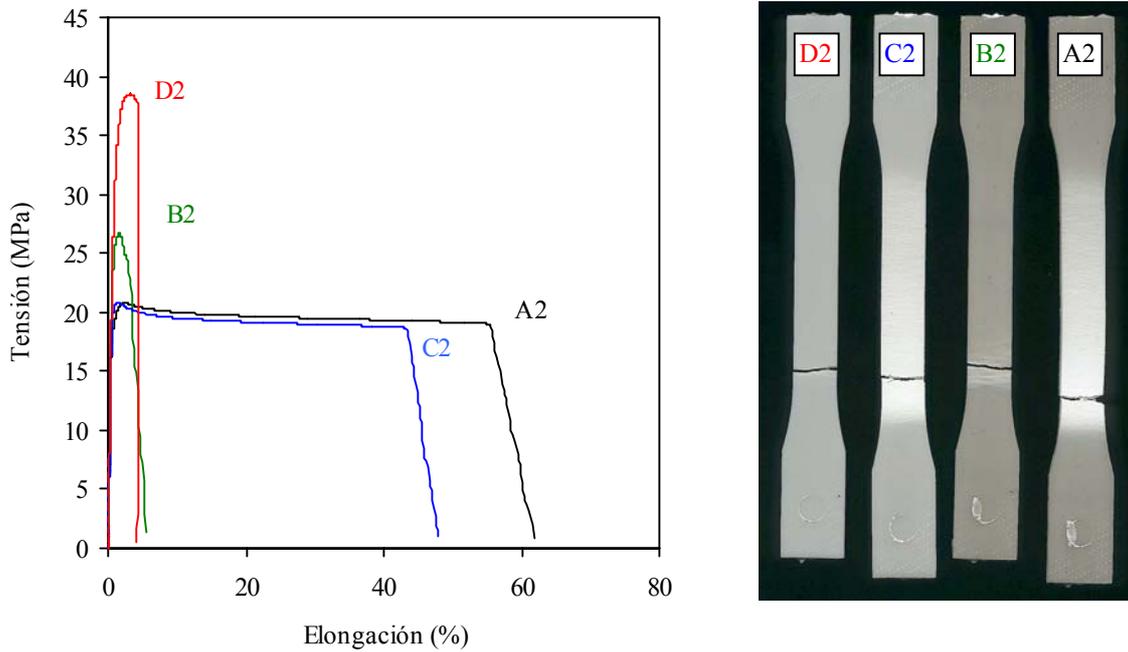


Figura 5.25. Curvas de tracción y probetas ensayadas a una velocidad de 50 mm/min de los compuestos con microesferas de vidrio tratadas con el silano Z-6030.

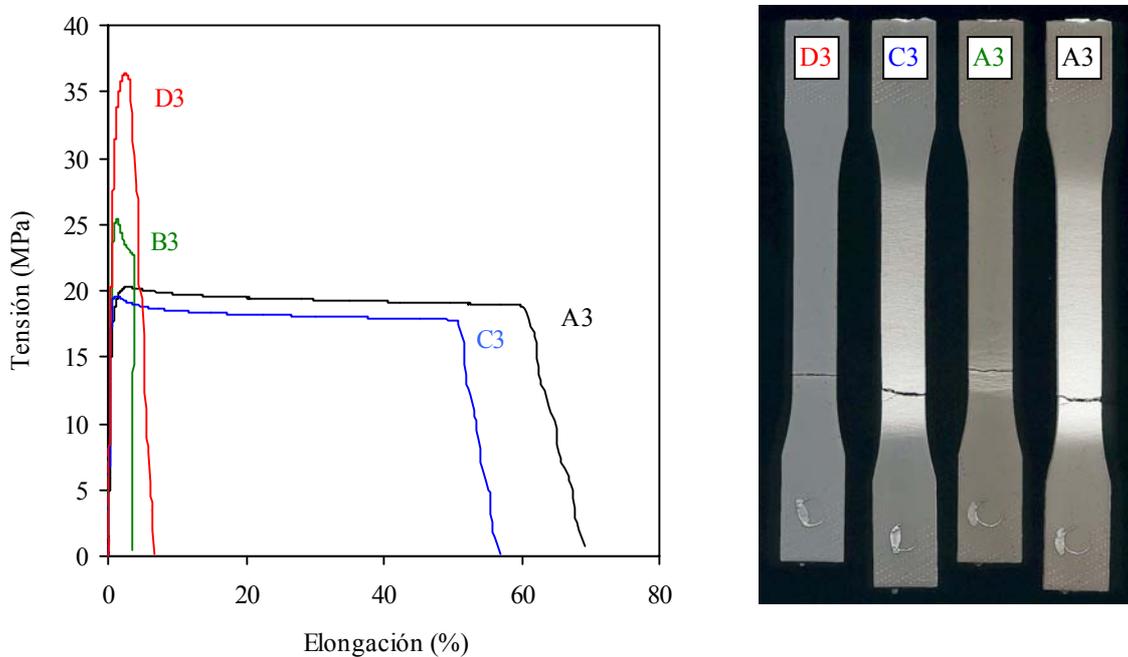


Figura 5.26. Curvas de tracción y probetas ensayadas a una velocidad de 50 mm/min de los compuestos con microesferas de vidrio tratadas con el silano A-189.

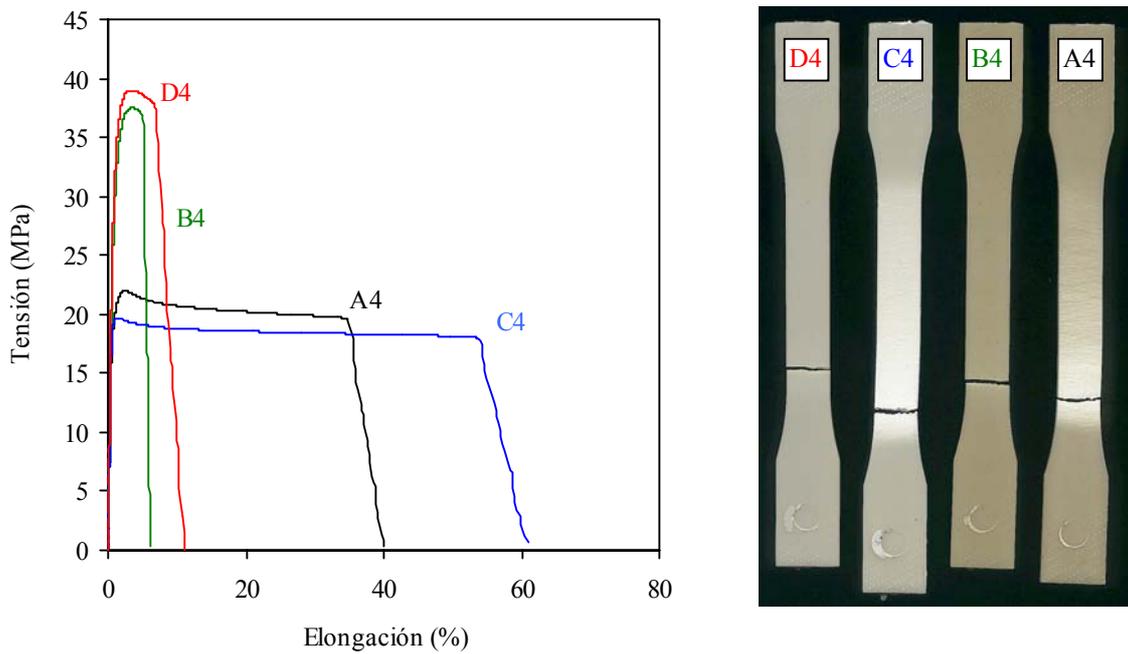


Figura 5.27. Curvas de tracción y probetas ensayadas a una velocidad de 50 mm/min de los compuestos con microesferas de vidrio tratadas con el silano Z-6020.

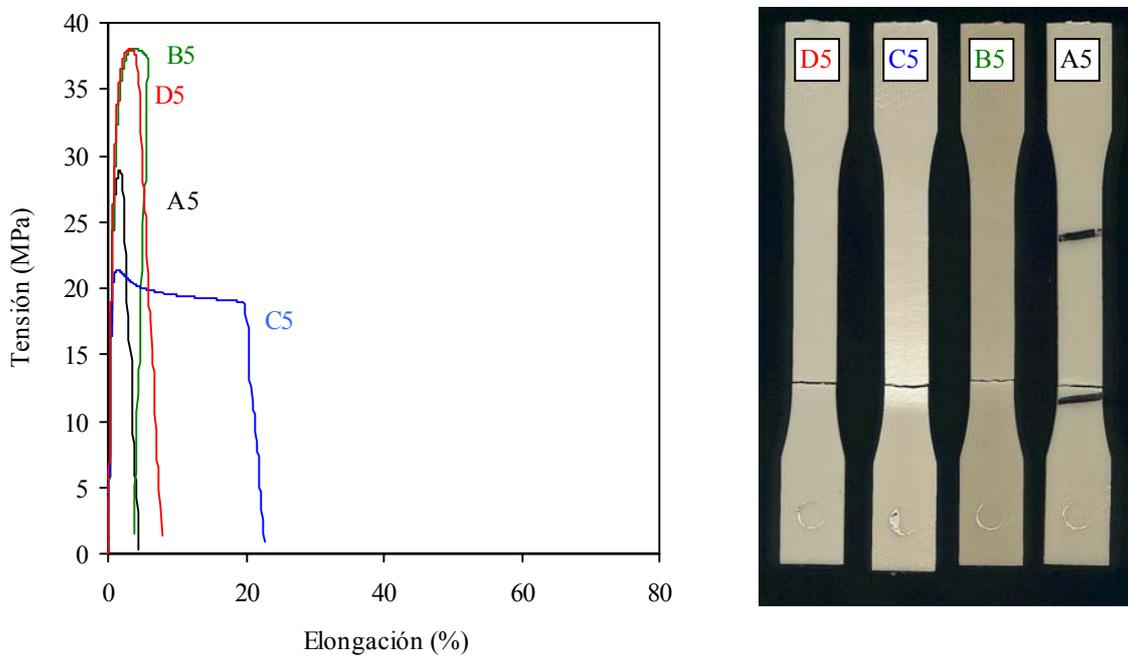


Figura 5.28. Curvas de tracción y probetas ensayadas a una velocidad de 50 mm/min de los compuestos con microesferas de vidrio tratadas con el silano Z-6032.

5.5.1. Módulo elástico

Los valores del módulo elástico obtenidos para cada compuesto se presentan en la Tabla 5.5. En las mezclas no cargadas, la incorporación de PET resultó en un ligero aumento del módulo de Young, lo cual se debe a la mayor rigidez del PET. La presencia de MAPP en la mezcla PP/PET incrementó ligeramente la rigidez de la misma, lo que puede achacarse a la acción compatibilizante del copolímero de injerto en la mezcla [Bataille 1987].

Se apreció un aumento considerable del valor del módulo elástico con la incorporación de un 50% en peso de microesferas de vidrio, como consecuencia de la elevada rigidez del vidrio ($E \approx 72$ GPa). La funcionalización de la superficie de las microesferas de vidrio con agentes de acoplamiento tipo silano no resultó en variaciones significativas de la rigidez de los compuestos. No existe un consenso en la literatura al evaluar el efecto del tratamiento superficial de partículas, sobre la rigidez de materiales compuestos, encontrando que dichos tratamientos aumentan la rigidez [Xavier 1990], la disminuyen [Pukánszky 1987] o bien no la modifican [Liauw 1995]. Asimismo, el elevado porcentaje de vidrio es el que determina en gran medida la rigidez final del compuesto, ya que los efectos debidos a la presencia de PET y/o MAPP no se reflejan en el valor del módulo de Young de los compuestos.

Diversos investigadores [Vollenberg 1989, Jančář 1990] han reportado una buena concordancia entre los valores experimentales del módulo elástico en compuestos de polipropileno cargado con partículas, con los valores que predicen los modelos clásicos. Si bien en el presente estudio la fracción en volumen de microesferas de vidrio es constante en todos los casos ($V_{MV} \approx 0.26$), se han comparado los valores experimentales del módulo elástico obtenidos a partir de ensayos de tracción con los valores que predicen los modelos teóricos y semiempíricos descritos en el apartado 2.4.

Tabla 5.5. Módulo de Young (en GPa). Desviación estándar entre paréntesis.

<i>Compuesto</i>	<i>Velocidad (mm/min)</i>					
	<i>1</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>50</i>	<i>100</i>	<i>500</i>
<i>PP</i>	1.5 (0.1)	1.7 (0.2)	1.7 (0.1)	1.8 (0.1)	1.9 (0.1)	2.1 (0.3)
<i>A1</i>	3.7 (0.1)	3.9 (0.4)	4.0 (0.1)	4.4 (0.3)	4.5 (0.2)	4.2 (0.1)
<i>A2</i>	3.6 (0.2)	3.9 (0.1)	4.1 (0.2)	4.4 (0.3)	4.3 (0.3)	5.1 (0.5)
<i>A3</i>	3.6 (0.1)	3.9 (0.1)	3.9 (0.6)	4.4 (0.5)	4.4 (0.3)	4.7 (0.4)
<i>A4</i>	3.3 (0.2)	3.5 (0.2)	3.9 (0.1)	4.0 (0.2)	4.1 (0.2)	4.1 (0.6)
<i>A5</i>	4.2 (0.4)	4.4 (0.4)	4.5 (0.1)	5.0 (0.4)	4.9 (0.2)	5.1 (0.5)
<i>PP/MAPP</i>	—	—	—	—	—	—
<i>B1</i>	3.1 (0.4)	3.6 (0.1)	3.6 (0.4)	4.0 (0.4)	4.2 (0.5)	4.9 (0.4)
<i>B2</i>	3.3 (0.1)	3.5 (0.1)	3.8 (0.3)	4.2 (0.2)	4.2 (0.3)	4.7 (0.4)
<i>B3</i>	3.7 (0.1)	3.9 (0.3)	4.2 (0.4)	4.5 (0.3)	4.6 (0.2)	4.5 (0.4)
<i>B4</i>	3.8 (0.2)	4.3 (0.2)	4.6 (0.6)	4.6 (0.3)	4.7 (0.3)	4.7 (0.4)
<i>B5</i>	3.6 (0.3)	4.2 (0.2)	4.3 (0.4)	4.4 (0.5)	4.7 (0.6)	4.4 (0.2)
<i>PP/PET</i>	1.7 (0.2)	1.8 (0.1)	1.9 (0.1)	2.1 (0.1)	2.1 (0.1)	2.2 (0.1)
<i>C1</i>	3.5 (0.1)	3.8 (0.5)	4.0 (0.2)	4.7 (0.4)	5.1 (0.2)	4.4 (0.3)
<i>C2</i>	3.2 (0.3)	3.7 (0.3)	3.8 (0.1)	4.6 (0.4)	4.6 (0.2)	4.7 (0.5)
<i>C3</i>	3.2 (0.1)	3.5 (0.1)	3.7 (0.2)	4.4 (0.2)	4.6 (0.1)	4.7 (0.3)
<i>C4</i>	3.2 (0.4)	3.5 (0.3)	3.9 (0.3)	4.6 (0.6)	4.6 (0.4)	4.8 (0.1)
<i>C5</i>	3.1 (0.2)	3.5 (0.3)	3.9 (0.1)	4.3 (0.1)	4.7 (0.4)	4.9 (0.2)
<i>PP/MAPP/PET</i>	1.7 (0.4)	2.1 (0.1)	2.1 (0.1)	2.2 (0.1)	2.2 (0.1)	2.4 (0.1)
<i>D1</i>	3.2 (0.1)	3.6 (0.2)	4.1 (0.1)	4.6 (0.3)	5.2 (0.4)	4.8 (0.2)
<i>D2</i>	3.2 (0.1)	3.6 (0.1)	4.1 (0.2)	4.9 (0.3)	5.0 (0.2)	4.8 (0.3)
<i>D3</i>	3.1 (0.3)	3.5 (0.3)	3.8 (0.2)	4.6 (0.1)	5.0 (0.1)	4.9 (0.4)
<i>D4</i>	3.1 (0.2)	3.6 (0.3)	4.0 (0.3)	4.9 (0.3)	4.9 (0.2)	4.8 (0.3)
<i>D5</i>	2.9 (0.2)	3.6 (0.3)	3.8 (0.1)	4.4 (0.5)	4.9 (0.1)	4.6 (0.1)

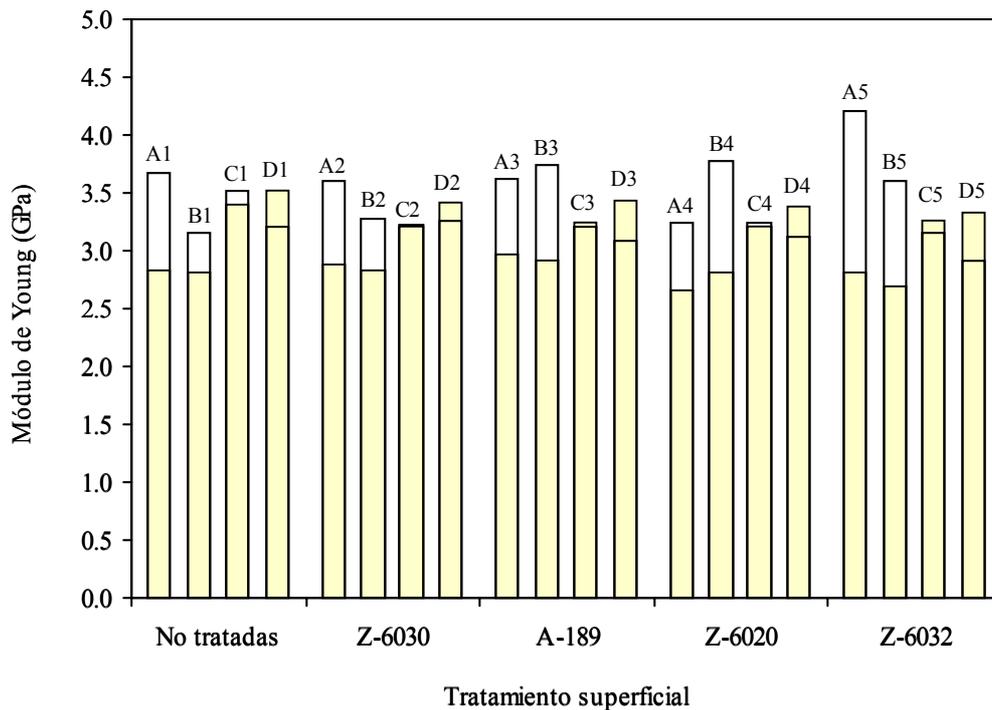


Figura 5.29. Módulo de Young. $v = 1$ mm/min. Comparación de valores experimentales (\square) con los estimados (\blacksquare) por el modelo de Kerner-Nielsen.

Se ha comprobado que para nuestros compuestos no son aplicables los modelos que asumen condiciones de isodeformación (Eq. 2.18), debido principalmente a la gran diferencia de rigidez entre las fases constituyentes del material compuesto. Por el contrario, los valores experimentales se encuentran más próximos a los valores que predicen aquellos modelos que consideran condiciones de isotensión, como es el límite inferior de la ley de las mezclas (Eq. 2.19), aunque con un elevado margen de error. En este sentido, existe una concordancia razonable, sobre todo para los compuestos con PET (series C y D), con los valores que predicen modelos intermedios, como por ejemplo el modelo de Kerner-Nielsen (Fig. 5.29).

Los valores del módulo de Young se han representado en función de la velocidad de deformación impuesta (Fig. 5.30a), encontrando que su comportamiento se ajusta razonablemente a una ecuación del tipo $E = R \log \dot{\epsilon} + H$, tal y como se ha encontrado para otros compuestos de polipropileno [Velasco 1998]. Los valores de la pendiente del ajuste (R), representativas de la sensibilidad del módulo de Young con la velocidad de deformación se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Sensibilidad (parámetro R) de las propiedades a tracción frente a la velocidad.

<i>Compuesto</i>	<i>E</i>	σ_{max}	ϵ_{rot}
<i>PP</i>	0.21	3.80	—
<i>A1</i>	0.42	1.53	—
<i>A2</i>	0.40	1.79	—
<i>A3</i>	0.43	1.79	—
<i>A4</i>	0.45	1.48	—
<i>A5</i>	0.40	1.51	-0.53
<i>PP/MAPP</i>	—	—	—
<i>B1</i>	0.50	3.81	-1.61
<i>B2</i>	0.50	2.19	-1.49
<i>B3</i>	0.46	2.24	-1.79
<i>B4</i>	0.46	2.63	-0.52
<i>B5</i>	0.46	2.80	-0.51
<i>PP/PET</i>	0.23	3.40	—
<i>C1</i>	0.78	1.66	—
<i>C2</i>	0.75	1.76	—
<i>C3</i>	0.73	1.51	—
<i>C4</i>	0.77	1.64	—
<i>C5</i>	0.77	1.80	—
<i>PP/MAPP/PET</i>	0.23	3.13	—
<i>D1</i>	0.97	3.36	-0.10
<i>D2</i>	0.98	3.47	-0.22
<i>D3</i>	0.97	3.16	-0.04
<i>D4</i>	0.98	3.21	-0.19
<i>D5</i>	0.98	3.12	-0.18

Las variaciones tan importantes de sensibilidad o variación de la rigidez con la velocidad de deformación observadas en los compuestos al introducir PET y/o MAPP (Fig. 5.30b) deben estar relacionadas con cambios sustanciales de las propiedades elásticas de las interfases presentes, ya que como se verá en la sección 5.5.2, el modo de actuación de tales componentes puede resultar en cambios importantes de la adhesión entre fases, y de la propia extensión de la interfase. Se observa que la presencia de un 5 % de PET disperso en el PP apenas modifica la sensibilidad (el valor de R pasa de 0.21 a 0.23), mientras que cuando el PET está presente en los compuestos, su efecto es claramente sinérgico, pasando el valor de R de 0.42 a 0.78. Este efecto sinérgico se potencia aún más con la presencia de MAPP, con valores de R próximos a 1.

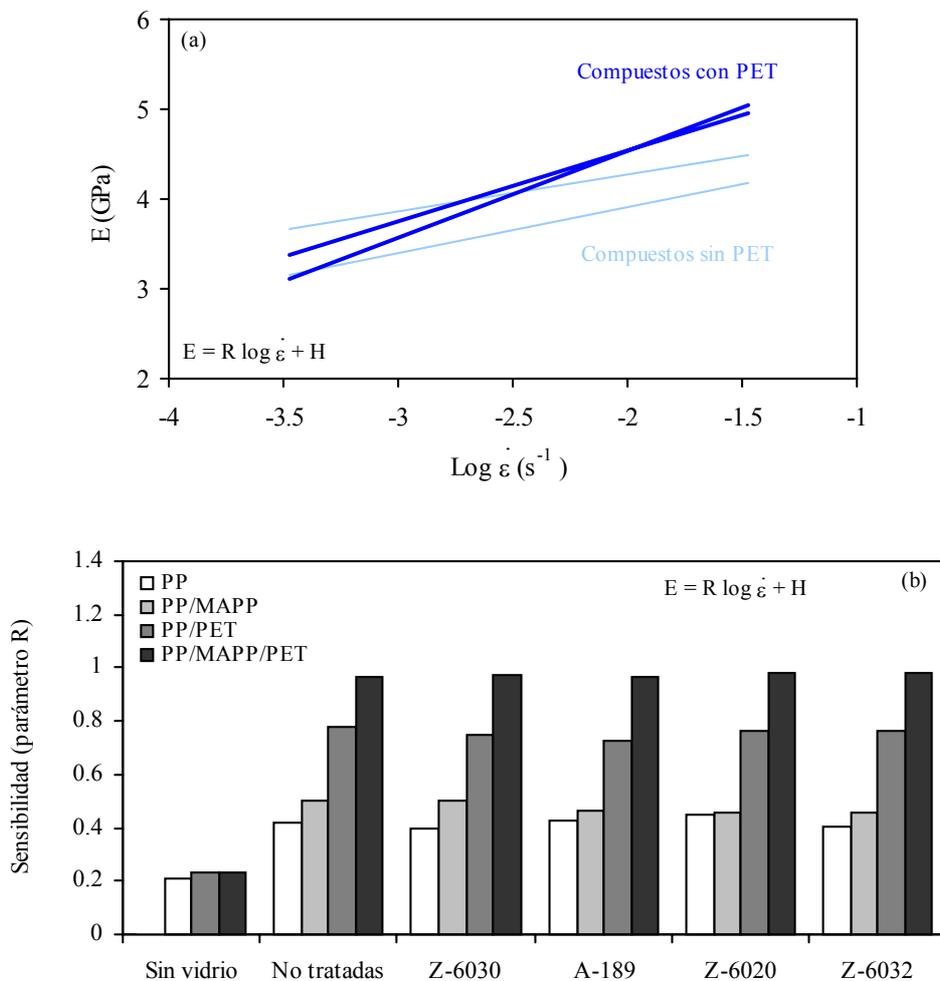


Figura 5.30. (a) Variación del módulo de Young con la velocidad de deformación en los compuestos con microesferas de vidrio no tratadas; (b) sensibilidad de la respuesta (parámetro R).

5.5.2. Resistencia a la tracción y alargamiento a rotura

Los valores de resistencia a la tracción (σ_{max}), obtenidos como la tensión máxima alcanzada durante el ensayo, se presentan en la Tabla 5.7. Este valor, medido a mayores deformaciones que el módulo elástico, suele ser una medida mucho más dependiente de la adhesión interfacial [Fernando 1988]. Asimismo se presentan los valores de alargamiento a rotura (ϵ_{rot}) en la Tabla 5.8.

a) Mezclas PP/PET y PP/MAPP/PET sin microesferas de vidrio

La adición de PET al polipropileno comportó una leve caída de los valores de resistencia a la tracción, aunque esta disminución es muy acusada para los valores de alargamiento a rotura, como consecuencia de la mala compatibilidad entre ambas fases [Bataille 1987], apreciándose en las superficies de fractura que las inclusiones de PET aparecen completamente despegadas del seno de la matriz (Fig. 5.31). No obstante, se observó un ligero aumento de la resistencia máxima en esta mezcla con la adición de MAPP, debida a la mayor compatibilidad entre fases propiciada por el copolímero de injerto [Cheng 1997], evidenciada por un mayor recubrimiento de la fase de PET por parte del polipropileno (Fig. 5.32). Esta mayor compatibilidad comportó una mayor restricción de la deformabilidad [Champagne 1999], tal y como se infiere del menor valor de alargamiento a rotura de la mezcla PP/MAPP/PET con respecto a la mezcla PP/PET.

b) Compuestos de PP o PP/MAPP con microesferas de vidrio

A partir de los valores de resistencia a la tracción (Fig. 5.33a) pudo deducirse la existencia de tres grados de adhesión matriz/partícula en estos compuestos. En primer lugar, un nivel de adhesión bajo, que se manifestó con una caída acusada de la resistencia a la tracción del compuesto. En este sentido, la incorporación de microesferas de vidrio conlleva una reducción de la sección transversal efectiva de material que soporta el esfuerzo tensil.

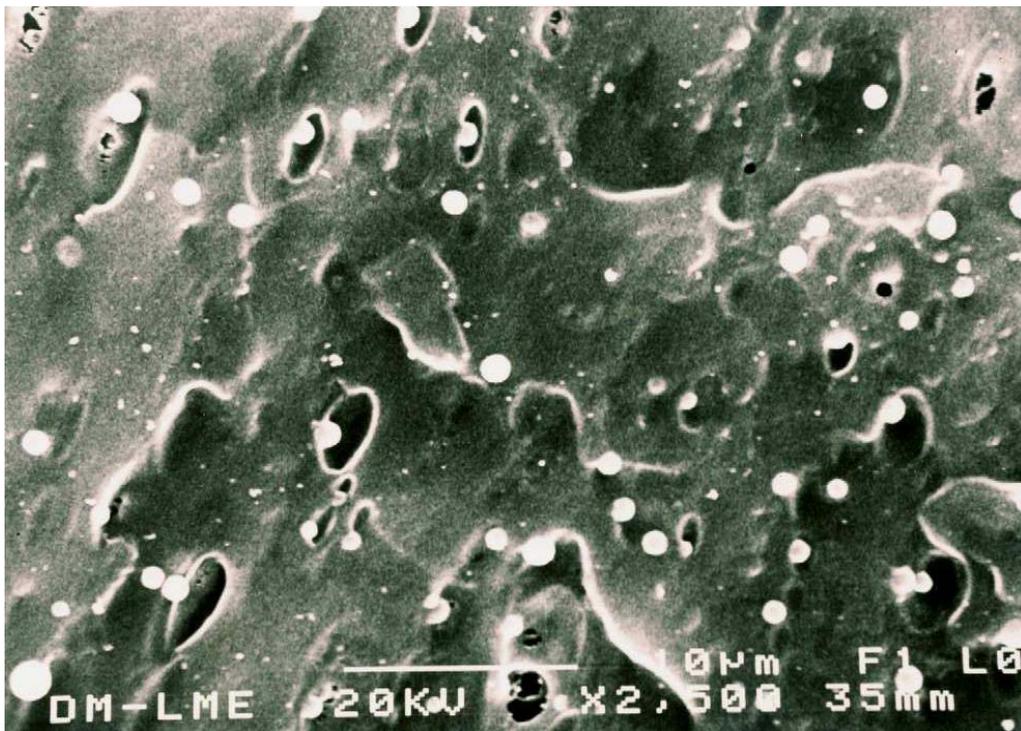


Figura 5.31. Superficie de fractura por tracción de la mezcla PP/PET ($v = 50$ mm/min).

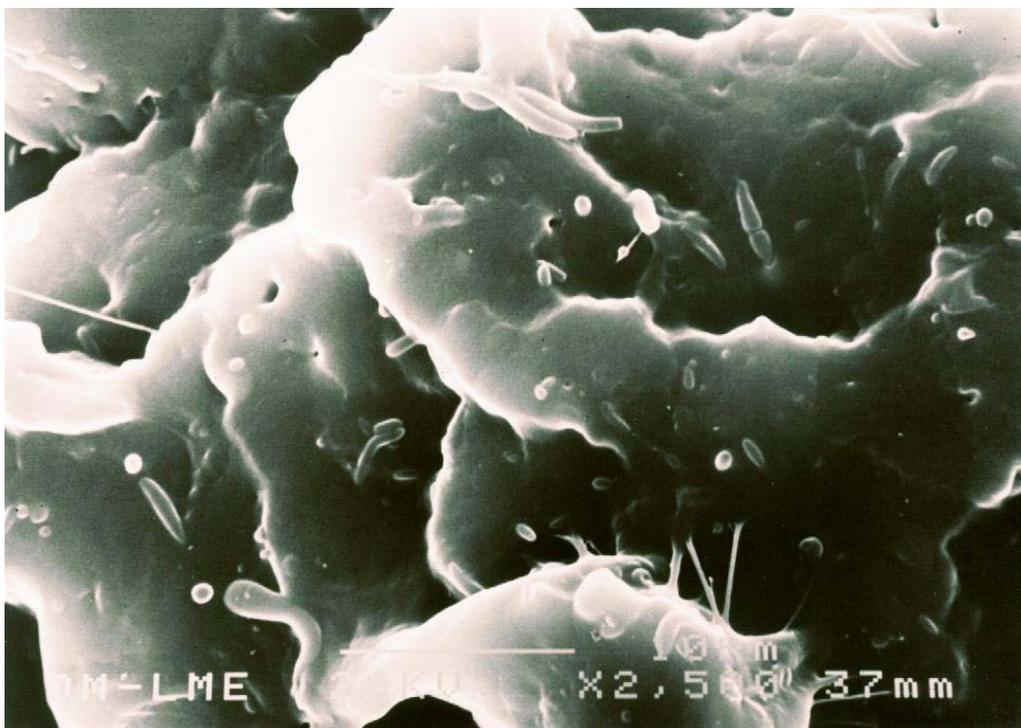


Figura 5.32. Superficie de fractura por tracción de la mezcla PP/MAPP/PET ($v = 50$ mm/min).

Tabla 5.7. Resistencia a la tracción (en MPa). Desviación estándar entre paréntesis.

<i>Compuesto</i>	<i>Velocidad (mm/min)</i>					
	<i>1</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>50</i>	<i>100</i>	<i>500</i>
<i>PP</i>	30.8 (0.1)	34.0 (0.4)	35.0 (0.3)	37.1 (0.3)	38.8 (0.2)	41.2 (0.2)
<i>A1</i>	18.5 (0.2)	19.6 (0.1)	20.1 (0.2)	21.3 (0.2)	21.7 (0.)	22.5 (0.2)
<i>A2</i>	17.4 (0.1)	18.6 (0.1)	19.4 (0.1)	20.7 (0.1)	21.4 (0.1)	21.9 (0.1)
<i>A3</i>	16.9 (0.1)	18.1 (0.1)	18.9 (0.1)	20.2 (0.1)	20.8 (0.1)	21.5 (0.1)
<i>A4</i>	19.3 (0.1)	21.0 (0.1)	22.1 (0.1)	22.2 (0.1)	23.0 (0.2)	23.6 (0.1)
<i>A5</i>	24.7 (0.1)	27.2 (0.9)	27.2 (0.8)	29.1 (0.8)	29.0 (0.4)	28.5 (0.6)
<i>PP/MAPP</i>	—	—	—	—	—	—
<i>B1</i>	21.7 (0.1)	23.9 (0.1)	25.5 (0.4)	29.5 (0.1)	30.7 (0.3)	30.8 (0.3)
<i>B2</i>	21.8 (0.1)	23.3 (0.1)	24.3 (0.1)	26.7 (0.1)	26.8 (0.1)	27.1 (0.1)
<i>B3</i>	20.5 (0.1)	21.9 (0.2)	23.1 (0.1)	25.5 (0.1)	25.7 (0.2)	25.9 (0.1)
<i>B4</i>	32.6 (0.1)	35.4 (0.2)	36.7 (0.2)	37.6 (0.1)	38.5 (0.4)	40.1 (0.1)
<i>B5</i>	32.8 (0.1)	35.8 (0.1)	36.7 (0.1)	38.0 (0.1)	39.8 (0.1)	40.4 (0.1)
<i>PP/PET</i>	31.3 (0.1)	34.0 (0.2)	34.8 (0.3)	36.8 (0.2)	38.4 (0.3)	40.4 (0.2)
<i>C1</i>	16.5 (0.1)	18.1 (0.3)	18.8 (0.2)	20.1 (0.1)	20.5 (0.1)	20.9 (0.2)
<i>C2</i>	17.3 (0.1)	18.6 (0.1)	19.6 (0.1)	20.8 (0.1)	21.2 (0.1)	21.9 (0.1)
<i>C3</i>	16.2 (0.1)	17.3 (0.1)	18.3 (0.1)	19.5 (0.1)	19.7 (0.1)	20.0 (0.1)
<i>C4</i>	16.5 (0.1)	17.7 (0.1)	18.6 (0.1)	19.7 (0.1)	20.0 (0.1)	20.8 (0.1)
<i>C5</i>	18.0 (0.1)	19.4 (0.1)	20.3 (0.1)	21.4 (0.2)	22.0 (0.1)	22.7 (0.1)
<i>PP/MAPP/PET</i>	33.2 (0.4)	35.6 (0.4)	36.4 (0.5)	38.7 (0.4)	39.4 (0.4)	41.6 (0.4)
<i>D1</i>	30.0 (0.1)	32.8 (0.3)	34.2 (0.2)	37.5 (0.3)	37.8 (0.2)	38.5 (0.2)
<i>D2</i>	31.2 (0.1)	33.9 (0.1)	35.5 (0.1)	38.4 (0.1)	38.9 (0.1)	40.2 (0.1)
<i>D3</i>	29.0 (0.1)	31.6 (0.1)	33.0 (0.5)	36.3 (0.1)	36.7 (0.1)	36.8 (0.1)
<i>D4</i>	32.5 (0.1)	34.9 (0.1)	36.4 (0.1)	39.0 (0.1)	39.3 (0.1)	41.0 (0.2)
<i>D5</i>	31.3 (0.1)	33.8 (0.1)	35.3 (0.1)	37.8 (0.2)	38.3 (0.1)	39.4 (0.1)

Tabla 5.8. Alargamiento a rotura (porcentual). Desviación estándar entre paréntesis.

<i>Compuesto</i>	<i>Velocidad (mm/min)</i>					
	<i>1</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>50</i>	<i>100</i>	<i>500</i>
<i>PP</i>	—	—	—	85.0 (9.1)	22.9 (5.3)	21.9 (4.0)
<i>A1</i>	—	—	—	58.3 (5.4)	53.3 (2.2)	39.4 (5.9)
<i>A2</i>	—	—	—	55.0 (3.7)	47.2 (9.3)	39.1 (6.7)
<i>A3</i>	—	—	—	59.3 (5.0)	51.9 (7.8)	46.9 (2.1)
<i>A4</i>	—	—	—	31.0 (3.6)	27.0 (9.7)	19.0 (2.7)
<i>A5</i>	2.6 (0.2)	2.4 (0.4)	2.3 (0.3)	2.1 (0.1)	1.9 (0.2)	1.3 (0.1)
<i>PP/MAPP</i>	—	—	—	—	—	—
<i>B1</i>	6.2 (1.4)	4.2 (0.8)	3.2 (0.6)	2.5 (0.2)	2.3 (0.3)	1.7 (0.3)
<i>B2</i>	5.7 (0.6)	4.4 (0.6)	4.2 (0.8)	2.9 (0.3)	2.3 (0.4)	1.9 (0.3)
<i>B3</i>	6.4 (1.4)	6.0 (1.3)	4.7 (0.5)	3.0 (0.6)	2.9 (0.6)	2.0 (0.4)
<i>B4</i>	5.6 (1.2)	5.2 (0.4)	4.5 (0.4)	5.0 (0.1)	5.1 (0.1)	3.6 (0.2)
<i>B5</i>	5.8 (0.3)	5.4 (0.1)	5.3 (0.9)	5.5 (0.1)	5.3 (0.6)	4.0 (0.4)
<i>PP/PET</i>	—	—	—	31.5 (3.6)	21.8 (7.2)	28.0 (6.4)
<i>C1</i>	—	—	—	33.5 (4.1)	33.3 (3.2)	22.1 (6.6)
<i>C2</i>	—	—	—	44.2 (2.1)	43.3 (2.4)	32.2 (2.1)
<i>C3</i>	—	—	—	46.9 (5.2)	46.9 (0.2)	34.5 (0.4)
<i>C4</i>	—	—	—	50.6 (2.2)	51.3 (0.4)	39.7 (5.9)
<i>C5</i>	—	—	—	17.9 (2.5)	16.0 (2.6)	8.4 (1.6)
<i>PP/MAPP/PET</i>	—	—	—	29.1 (8.8)	19.8 (5.6)	22.8 (8.7)
<i>D1</i>	3.2 (0.2)	3.1 (0.1)	3.0 (0.2)	3.3 (0.3)	3.2 (0.1)	2.7 (0.4)
<i>D2</i>	4.2 (0.2)	4.1 (0.1)	3.8 (0.1)	3.9 (0.3)	3.7 (0.2)	3.6 (0.3)
<i>D3</i>	2.8 (0.8)	2.8 (0.1)	2.9 (0.1)	3.1 (0.2)	2.9 (0.1)	2.5 (0.2)
<i>D4</i>	6.5 (0.5)	6.0 (0.4)	6.0 (0.1)	6.4 (0.6)	6.3 (0.3)	5.6 (0.3)
<i>D5</i>	4.2 (0.1)	4.2 (0.1)	4.1 (0.2)	4.0 (0.1)	3.8 (0.4)	3.7 (0.1)

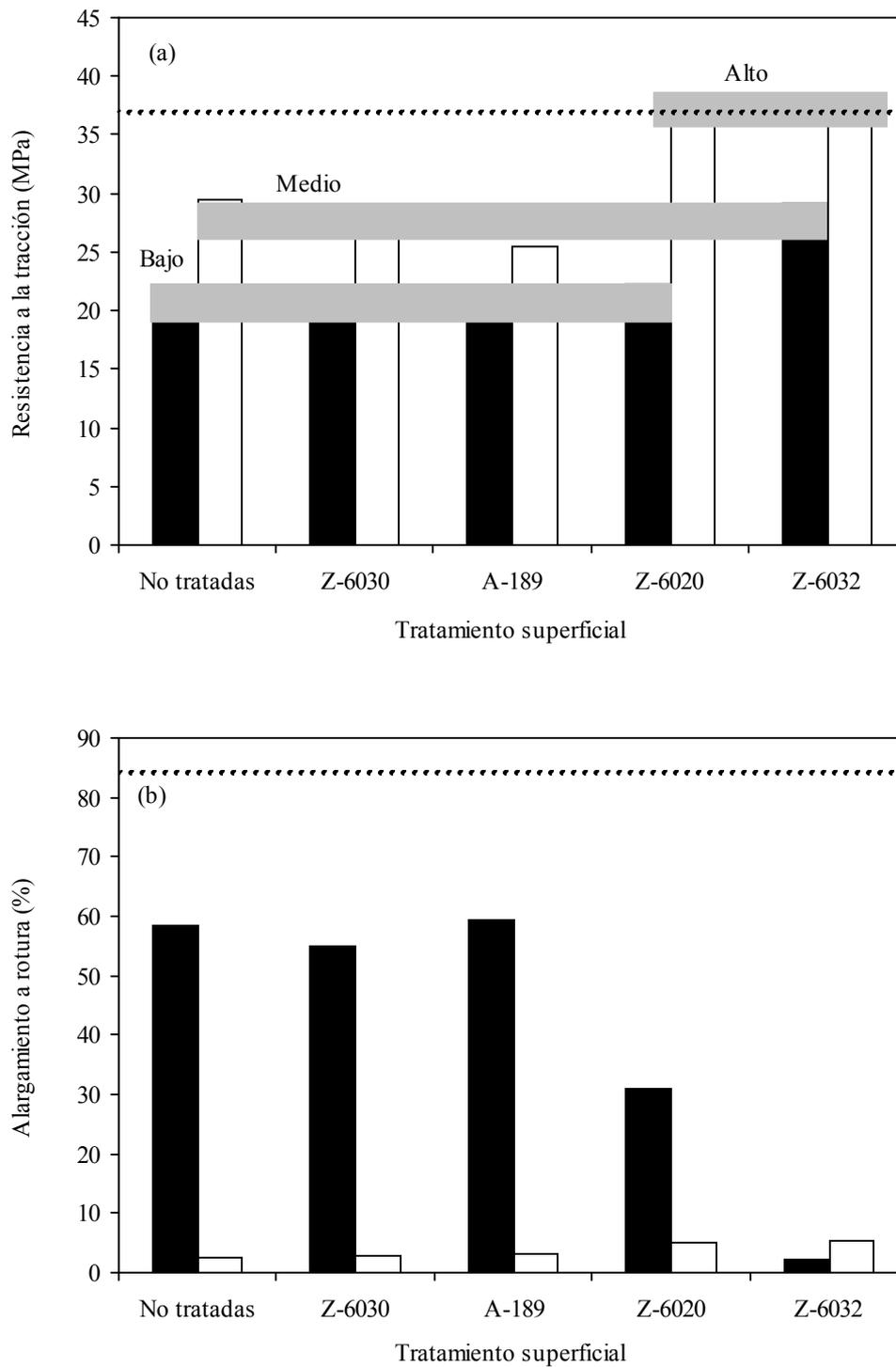


Figura 5.33. (a) Resistencia a la tracción y (b) alargamiento a rotura de los compuestos con matriz de PP (■) y PP/MAPP (□). La línea punteada representa los valores del polipropileno puro. Velocidad = 50 mm/min.

Si no se aplica un tratamiento superficial efectivo sobre las partículas, existe un pobre humedecimiento de las microesferas por parte de la matriz, por lo que apenas se produce una transmisión eficaz de tensiones entre el PP y las microesferas de vidrio. En estas condiciones se pueden propagar los defectos existentes por la superficie de las partículas, y la deformación de la matriz por estas zonas conducirá al despegue (Fig. 5.34) de las microesferas de vidrio a bajos niveles de esfuerzo. Este fenómeno de decohesión genera microvacíos en la matriz, que desempeñan un papel como canal efectivo de disipación de energía, resultando en valores de alargamiento a rotura elevados (Fig. 5.33b). Estos microvacíos son los responsables de la desaparición de la estricción observada en el polipropileno no cargado, ya que se produce un aumento de volumen. Este comportamiento se presentó en todos los compuestos de la serie A, a excepción del compuesto A5, en el que las microesferas de vidrio fueron tratadas superficialmente con el silano Z-6032.

En segundo lugar, se apreció un nivel de adhesión medio (Fig. 5.35 y 5.36), caracterizado por una caída atenuada de la resistencia a la tracción. Este comportamiento se observó para las muestras A5, B1, B2 y B3. En el caso de la muestra A5 se constata que sólo el silano Z-6032 promovió adhesión entre el vidrio y el polipropileno puro. A este respecto, existen trabajos que han estudiado en compuestos PP/CaCO₃ las posibles interacciones entre el polipropileno y diversos silanos organofuncionales utilizados en el tratamiento superficial del CaCO₃ [Demjén 1999, Pukánszky 1999], concluyendo que durante el procesado de polipropileno a elevadas temperaturas, se generan en la cadena molecular del polímero radicales libres y reacciones de oxidación, pudiendo estas cadenas interaccionar con grupos funcionales de diversa naturaleza. Estos autores observaron la rápida cinética de la reacción de los grupos amino del silano Z-6032 con la cadena de polipropileno, así como de la eficacia de agentes de acoplamiento con una amina primaria como grupo organofuncional.

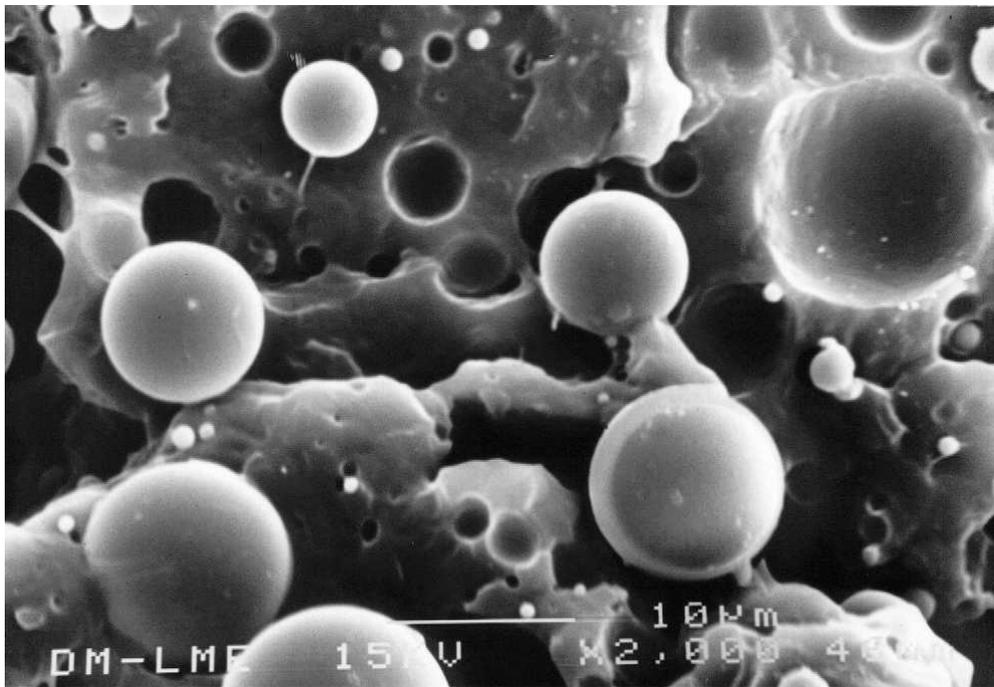


Figura 5.34. Micrografía SEM de la superficie de fractura del compuesto A1. $v = 50$ mm/min.

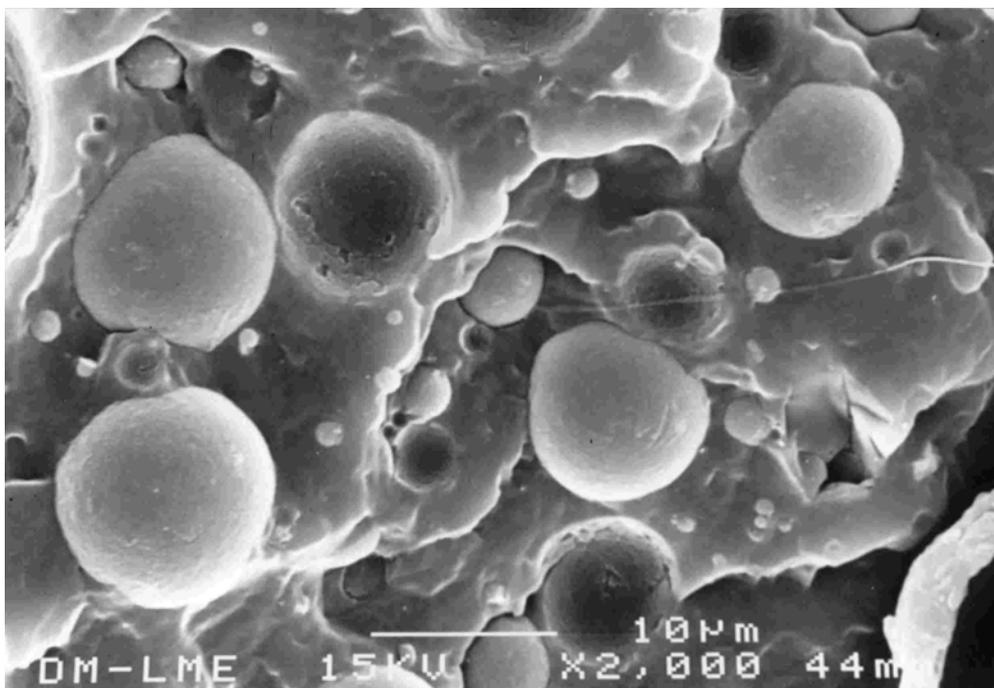


Figura 5.35. Micrografía SEM de la superficie de fractura del compuesto A5. $v = 50$ mm/min.

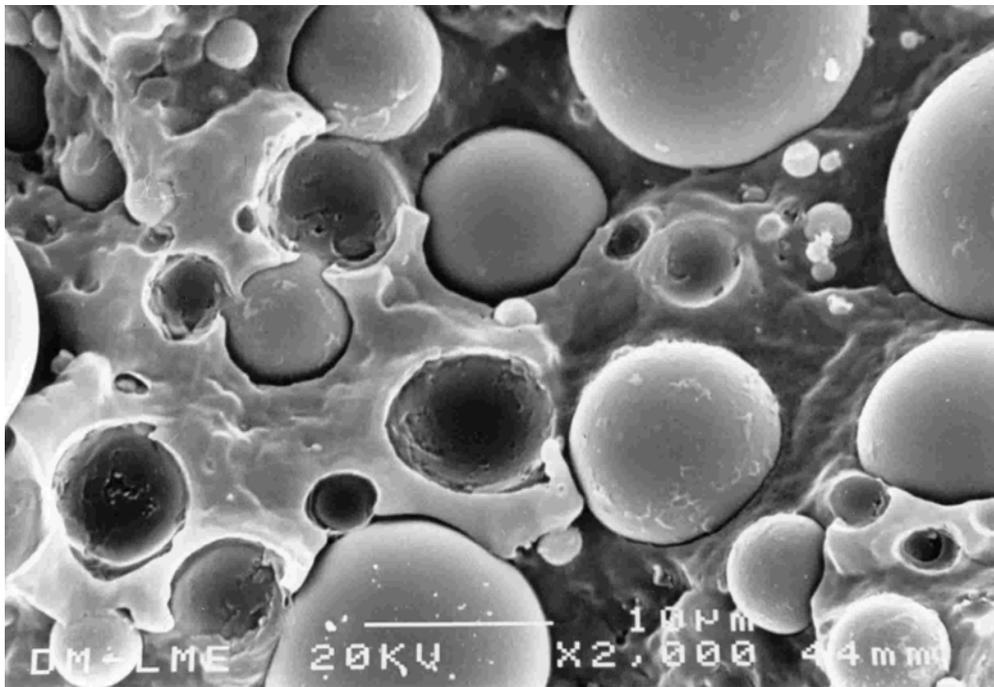


Figura 5.36. Micrografía SEM de la superficie de fractura del compuesto B1. $v = 50$ mm/min.

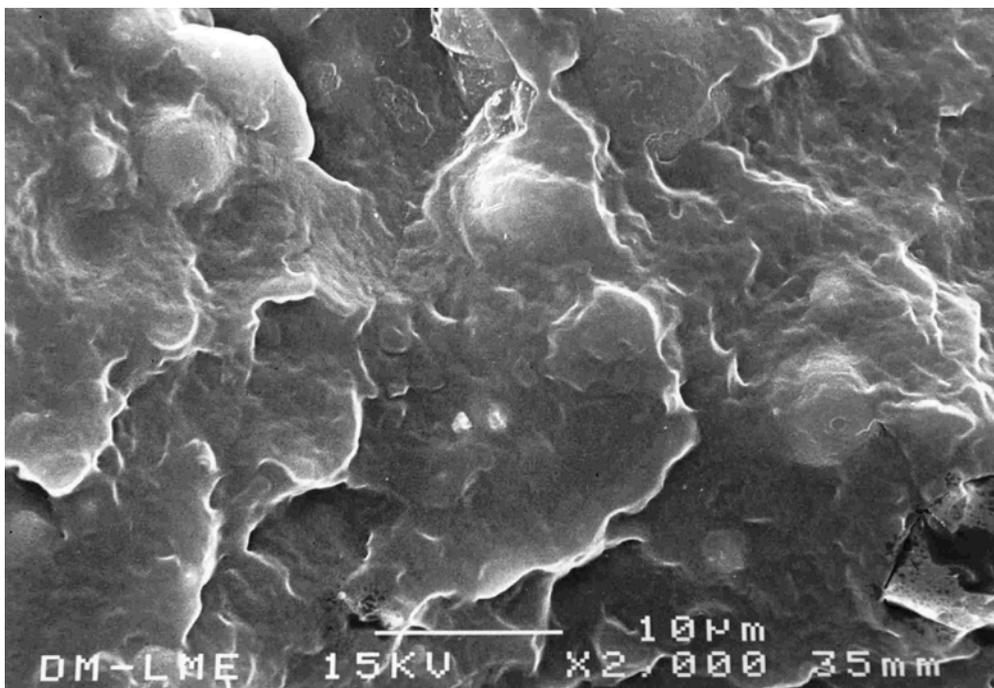


Figura 5.37. Micrografía SEM de la superficie de fractura del compuesto B5. $v = 50$ mm/min.

En el presente trabajo, el empleo de un silano con una amina primaria (silano Z-6020) no se mostró muy efectivo a la hora de promover adhesión entre la matriz y las partículas, aunque se ha observado que dentro de los materiales con un nivel de adhesión bajo, es el que presenta mayores valores de resistencia a la tracción y menores valores de alargamiento a rotura. Asimismo se ha reportado que la cinética de reacción de silanos con funcionalidad metacriloxi con el polipropileno es más lenta que el proceso de homogeneización del compuesto [Demjén 1999], por lo que no se generan suficientes enlaces covalentes, lo que daría como resultado la ineficacia del silano Z-6030 como agente de acoplamiento.

Para el caso de los compuestos B1, B3 y B5 es de esperar que los grupos anhídrido del MAPP interaccionen con los grupos hidroxilo de la superficie del vidrio o bien con los grupos funcionales orgánicos metacriloxi y mercapto de los silanos Z-6030 y A-189. No obstante, dicha interacción no es lo suficientemente fuerte para alcanzar los niveles de resistencia a la tracción del polipropileno puro, aunque debido a la mayor restricción de la movilidad de la matriz en las zonas interfaciales, los valores de alargamiento a rotura se vieron sensiblemente reducidos, produciéndose la rotura de modo frágil (Fig. 5.35-5.36).

Finalmente, los compuestos B4 y B5 exhibieron valores de resistencia a la tracción similares a los mostrados por el polipropileno puro, como consecuencia de una elevada adhesión interfacial (Fig. 5.37). Estos compuestos contienen microesferas de vidrio tratadas con silanos de naturaleza amino, que pueden reaccionar con el anhídrido cíclico del MAPP [García Martínez 2000, Bikiaris 2001], creando enlaces covalentes amida, y por ello una interfase resistente. La acción nucleante de las microesferas de vidrio potenciada por la presencia de MAPP podría contribuir al ligero incremento de la resistencia a la tracción del compuesto observado en relación al polipropileno puro. La restricción de la deformabilidad en las zonas interfaciales resultó en la rotura frágil del compuesto.

c) Compuestos de PP/PET o PP/MAPP/PET con microesferas de vidrio

Estos materiales presentan dos comportamientos claramente diferenciados (Figura 5.38), derivados del diferente grado de adhesión interfacial desarrollado. En primer lugar, la ausencia de MAPP en los compuestos (serie C) condujo a niveles de resistencia a la tracción bajos, debido a la escasa adhesión existente entre el polipropileno y las microesferas de vidrio (Fig. 5.39). En estos compuestos la rotura se produjo de modo dúctil, debido al mismo mecanismo de decohesión entre la matriz y las partículas comentado anteriormente.

Por el contrario, la adición de MAPP (serie D) condujo, independientemente del tratamiento superficial aplicado sobre la superficie del vidrio, a valores de resistencia a la tracción similares o en algunos casos ligeramente superiores a los mostrados por el polipropileno puro, debido al elevado grado de adhesión interfacial desarrollado (Fig. 5.40), que comportó asimismo un patrón de rotura frágil.

El análisis de la superficie de fractura de los compuestos de la serie C reveló un aspecto interesante. Tal y como puede apreciarse en la Figura 5.39, las microesferas de vidrio aparecieron completamente despegadas del seno de la matriz, aunque recubiertas por una capa de polímero. Este fenómeno contrasta con lo observado en los compuestos de la serie A con un bajo grado de adhesión interfacial (Fig. 5.34), en los que las microesferas de vidrio aparecían también completamente despegadas del seno de la matriz, aunque la superficie del vidrio apareció completamente lisa. Con el objetivo de elucidar la naturaleza de este recubrimiento se llevaron a cabo una serie de experiencias.

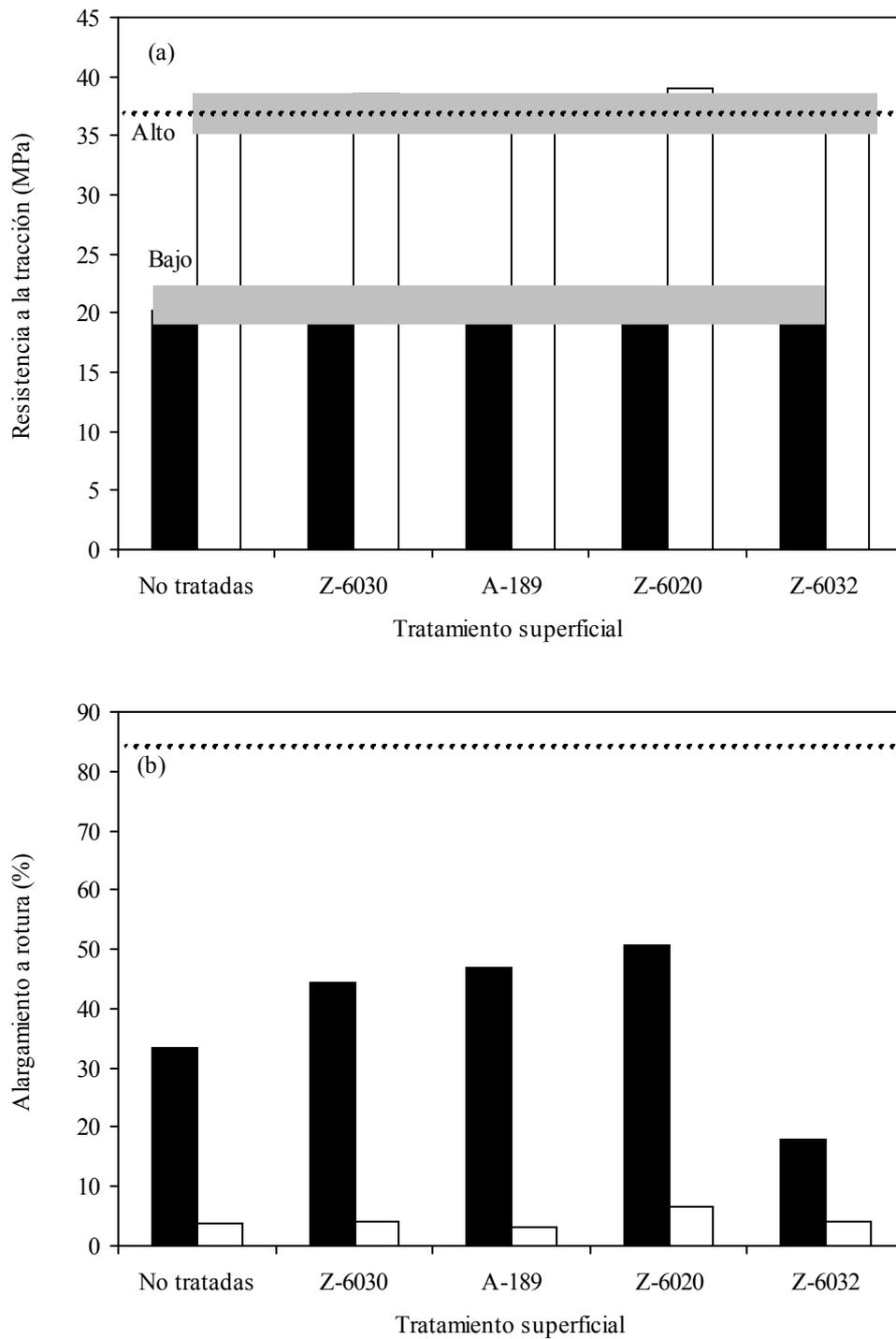


Figura 5.38. (a) Resistencia a la tracción y (b) alargamiento a rotura de los compuestos con matriz de PP (■) y PP/MAPP (□). La línea punteada representa los valores del polipropileno puro. Velocidad = 50 mm/min.

En primer lugar, las superficies de fractura se sumergieron en ácido trifluoroacético durante 24 h, ya que dicha sustancia tiene la capacidad de disolver el PET, y posteriormente se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido, pudiendo observarse como la superficie de las microesferas aparecía casi en su totalidad lisa (Fig. 5.41). En segundo lugar se realizaron cortes nanométricos de las superficies de fractura para su observación mediante microscopía óptica de transmisión (Fig. 5.42), apreciándose un halo más oscuro que recubre en parte la superficie del vidrio, que se atribuyó al PET. En última instancia se realizaron ensayos de espectroscopía microRaman sobre la superficie de fractura de estos compuestos, en los que se dirigió el haz láser sobre la superficie de las microesferas de vidrio, procurando que la intensidad del haz láser fuese la menor posible con el fin de captar únicamente la señal perteneciente a la capa de polímero. Se observó que la banda localizada a 1613 cm^{-1} , correspondiente al espectro Raman del PET (Fig. 5.43), era de mayor intensidad en el espectro tomado de la superficie del vidrio que en el espectro tomado sobre la matriz.

Estas tres evidencias demostraron una tendencia al encapsulamiento de las microesferas de vidrio por parte del PET, observándose para todos los compuestos de la serie C independientemente del tratamiento superficial empleado. Este encapsulamiento del vidrio ha sido también observado en compuestos de PP reforzados con fibra de vidrio en los que fue añadida una pequeña cantidad de policarbonato [Noh 2001].

Este encapsulamiento podría explicar los menores valores de resistencia a la tracción y de alargamiento a rotura de los compuestos de la serie C con respecto a sus homólogos de la serie A. En primer lugar, la mala compatibilidad existente entre PP y PET puede conducir a un empeoramiento de las propiedades mecánicas [Bataille 1987, Xanthos 1990, Cheng 1997]. En segundo lugar, la afinidad del PET por encapsular al vidrio provoca que exista un mayor volumen aparente de carga mineral, por lo que la sección efectiva de matriz capaz de soportar el esfuerzo tensil se ve reducida, produciéndose una caída de los valores de resistencia a la tracción y de alargamiento a rotura.

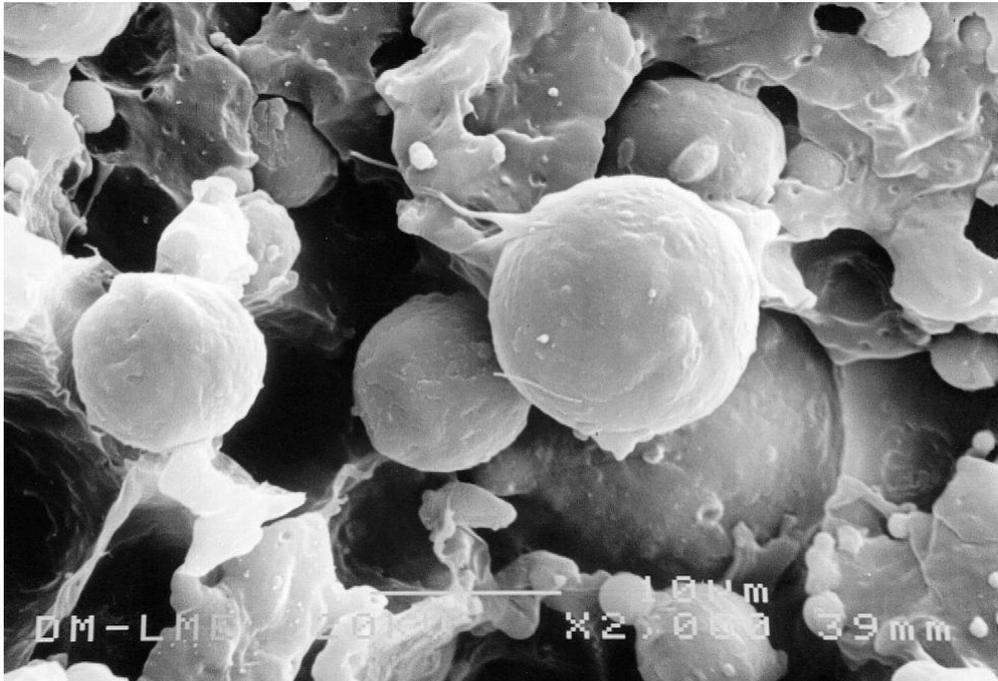


Figura 5.39. Micrografía SEM de la superficie de fractura del compuesto C1. $v = 50$ mm/min.

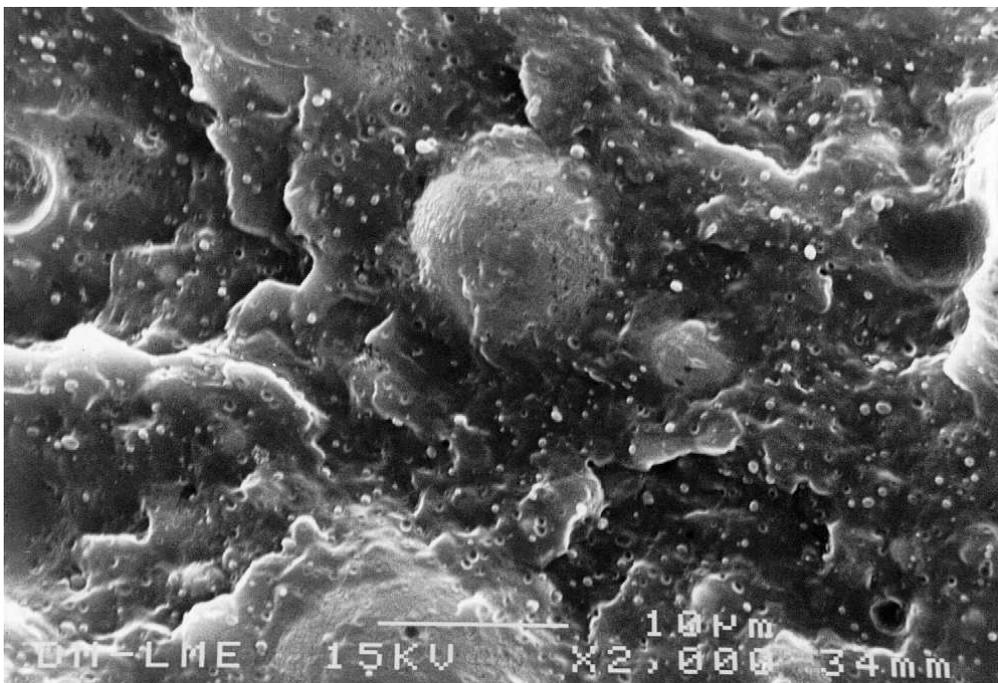


Figura 5.40. Micrografía SEM de la superficie de fractura del compuesto D1. $v = 50$ mm/min.

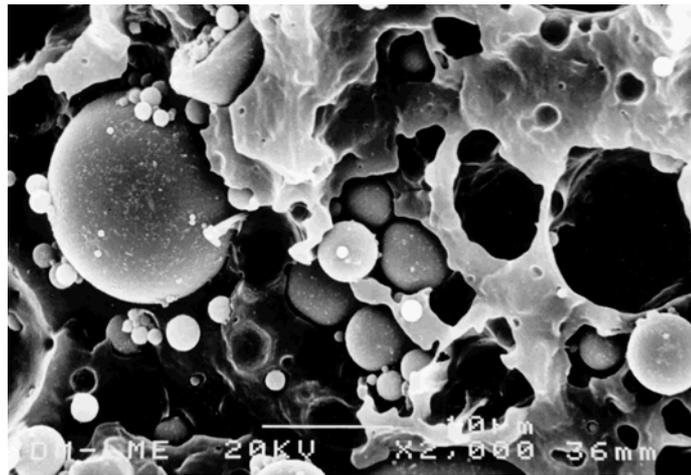


Figura 5.41. Micrografía SEM de la superficie de fractura del compuesto C1 ($v = 50$ mm/min) tras inmersión durante 24 h en ácido trifluoroacético.

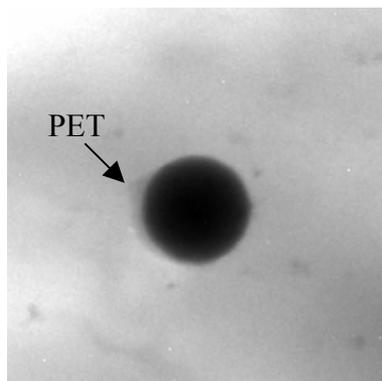


Figura 5.42. Micrografía TEM del compuesto D1. Se aprecia un halo grisáceo recubriendo a la superficie de la microesfera.

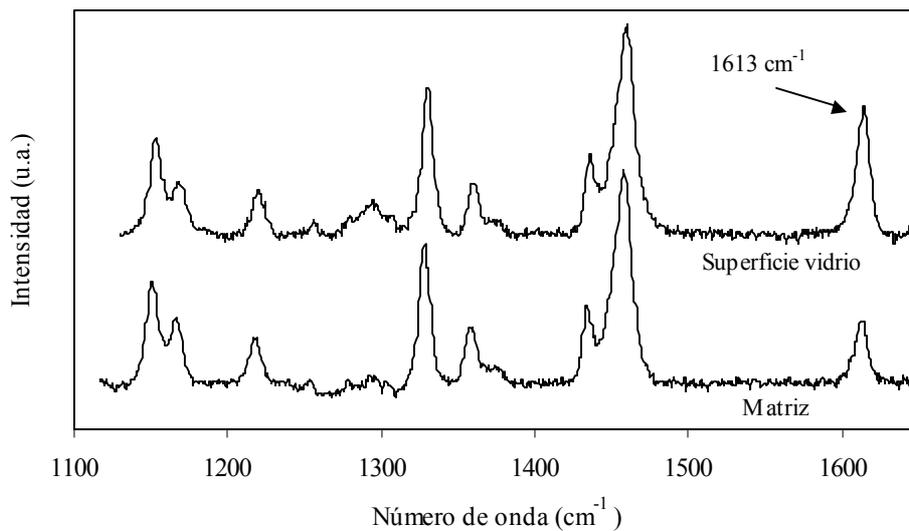


Figura 5.43. Espectros Raman del la superficie de fractura ($v = 50$ mm/min) del compuesto C1, en los que el haz láser incidió sobre la matriz y sobre la superficie de las microesferas de vidrio.

En los compuestos con matriz PP/MAPP/PET (serie D), es de esperar que se produzca un encapsulamiento de las microesferas de vidrio por parte del PET. El elevado grado de adhesión conseguido debe achacarse a la presencia de MAPP en la composición de la matriz, que desempeña dos funciones: por un lado, el MAPP actúa como agente compatibilizante entre el PP y el PET [Yoon 1998, Xanthos 1999, Papadopoulou 2000] y por otra parte promueve la adhesión entre el polipropileno y el vidrio, lo que comporta como resultado global el desarrollo de interfases resistentes.

La competencia entre los papeles que puede desempeñar el copolímero de injerto se pone de manifiesto en la Figura 5.40, donde se observa que en estos compuestos quedan remanentes pequeñas fracciones de PET sin compatibilizar. En este sentido, sería necesario un estudio más profundo del porcentaje óptimo de MAPP y PET en el compuesto para evitar la presencia de fracciones de PET sin compatibilizar.

Es interesante destacar, que la similitud en los valores de resistencia a la tracción en los compuestos de la serie D podría hacer factible el empleo de vidrio no tratado a la hora de aumentar la rigidez del polipropileno sin que ello comportase una pérdida de resistencia mecánica, evitando por tanto el aumento de coste que supondría el tratamiento superficial de las microesferas de vidrio. A modo de resumen, en la Figura 5.44 se exponen los dos tipos de morfología presentes en los compuestos de las series C y D.

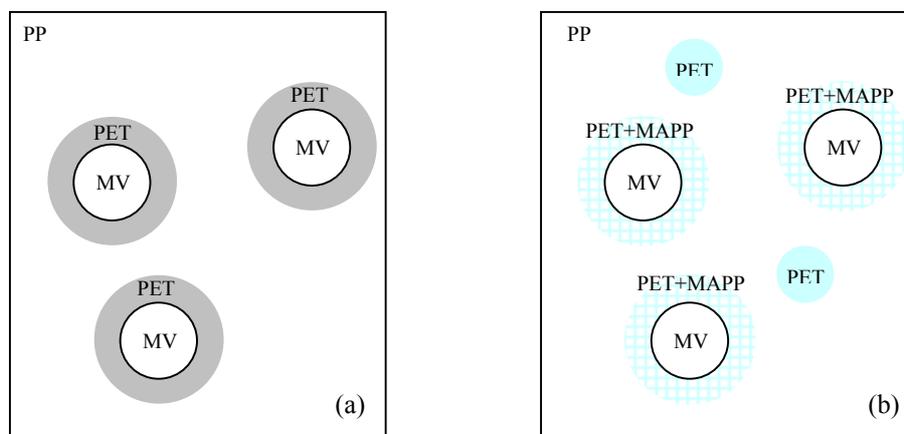


Figura 5.44. Morfología de los compuestos (a) PP/PET y (b) PP/MAPP/PET con microesferas de vidrio.

Se han comparado los valores experimentales de la resistencia a tracción con los que predicen los principales modelos para materiales cargados con partículas esféricas. Los valores de resistencia a la tracción de los materiales con una pobre adhesión interfacial se desviaron de las estimaciones del modelo de Nicolais-Narkis. Este modelo ha mostrado una buena correlación en sistemas cargados con bajos porcentajes de carga [Nielsen 1994], pero sin embargo, cuando se añaden elevados porcentajes de carga (superiores al 20% en volumen), las predicciones experimentales se alejan, debido a que no tiene en cuenta posibles efectos de aglomeración y de interacción de las partículas entre sí.

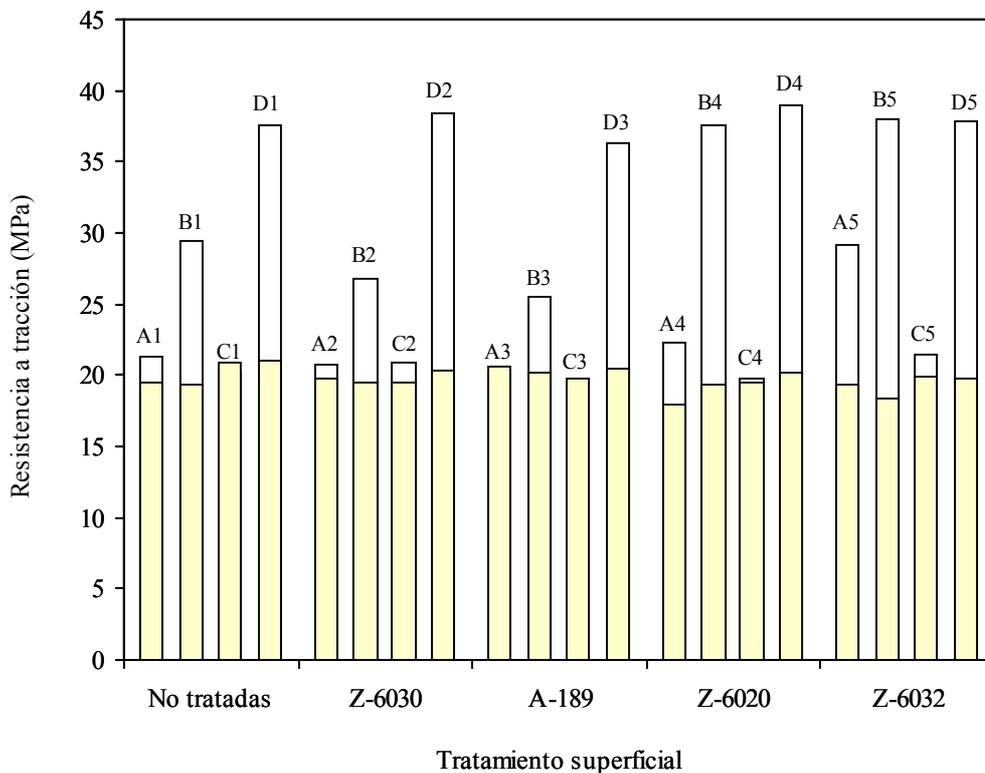


Figura 5.45. Resistencia a tracción. Comparación de los valores experimentales (□) con los estimados por el modelo de Liang-Li (■). $v = 50$ mm/min.

Sin embargo, los valores experimentales de la resistencia a la tracción de los compuestos con los valores más bajos de resistencia a tracción mostraron una concordancia razonable con los valores estimados por el modelo de Liang-Li (Figura

5.45). Por otro lado, este modelo no es útil a la hora de predecir valores de resistencia a la tracción en aquellos compuestos con un grado de adhesión elevado, ya que no considera el efecto de la adhesión interfacial sobre la resistencia de los compuestos.

De igual modo que lo observado para los valores del módulo de Young, los valores de la resistencia a tracción muestran una dependencia con la velocidad de deformación que se ajusta razonablemente a una ecuación del tipo $\sigma_{max} = R \log \dot{\epsilon} + H$ (Fig. 5.46a), recogiendo los valores de la sensibilidad de la respuesta (parámetro R) en la Tabla 5.6. Las variaciones tan importantes de sensibilidad o variación de la resistencia con la velocidad de deformación (Fig. 5.46b) parecen estar relacionadas con el grado de adhesión interfacial desarrollado y con la composición de los materiales. Se aprecia que la incorporación de vidrio al PP resultó en una disminución marcada del parámetro R , mientras que un mayor grado de adhesión hace que la variación de la resistencia a tracción con respecto a la velocidad de deformación se asemeje más a la del polipropileno puro. La mayor similitud la mostraron aquellos compuestos con PET y MAPP (serie D).

Por último, la deformabilidad de los compuestos disminuyó al aumentar la velocidad impuesta en el ensayo, mostrando también una dependencia del tipo $\epsilon_{rot} = R \log \dot{\epsilon} + H$ (Fig. 5.47), recogiendo los valores del parámetro R en la Tabla 5.6. Debido a la duración del ensayo, sólo registró el valor de ϵ_{rot} para todas las velocidades de ensayo en aquellos compuestos con un grado de adhesión medio o alto. Se aprecia de modo general que los compuestos con un grado de adhesión intermedio muestran una mayor dependencia con la velocidad, mientras que los compuestos con un grado de adhesión interfacial elevado mostraron una menor sensibilidad. Ello podría explicarse sobre la base de que un grado de adhesión medio posibilitaría una mayor extensión de los fenómenos de disipación viscosa (despegue de partículas, deformación plástica), aunque en los compuestos con matriz PP/MAPP, sorprendentemente, se ha observado que los mayores valores de elongación a rotura se encontraron en aquellos compuestos con elevada adhesión interfacial, sobre todo para las mayores velocidades de deformación.

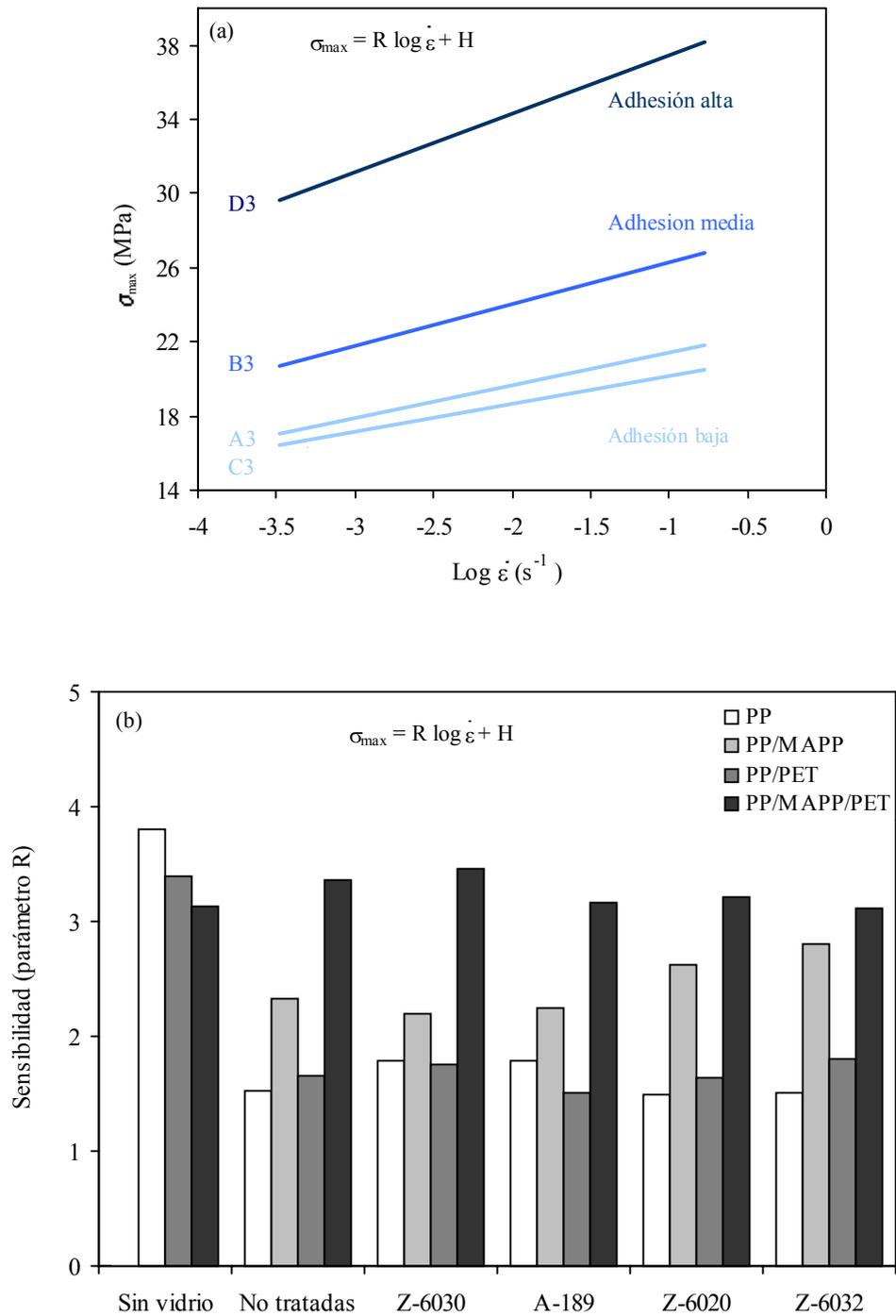


Figura 5.46. (a) Variación de la resistencia a tracción con la velocidad de deformación en los compuestos con vidrio tratado con el silano A-189 y (b) sensibilidad de la respuesta (parámetro R).

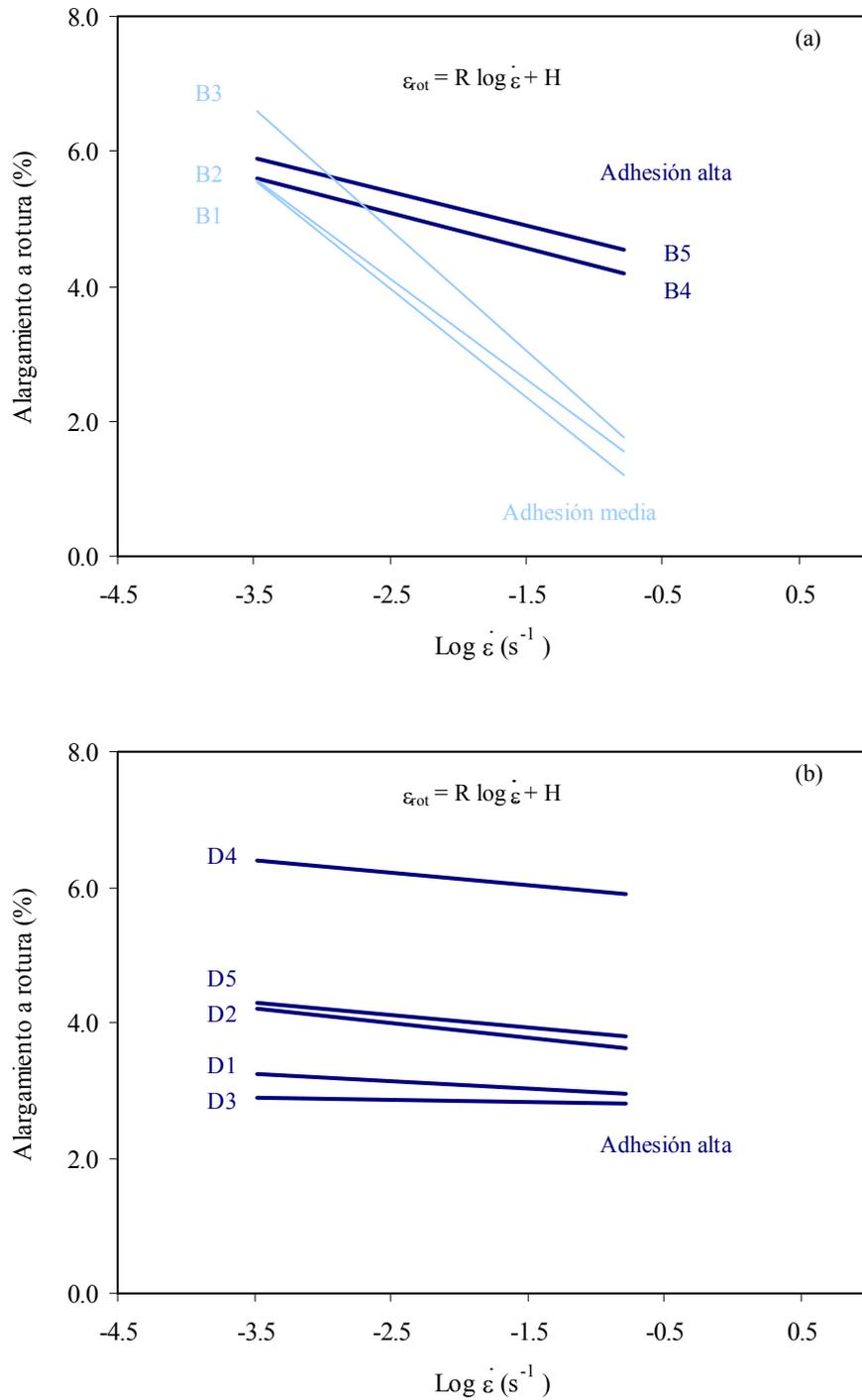


Figura 5.47. Variación del alargamiento a rotura con la velocidad de deformación de los (a) compuestos con matriz PP/MAPP y de los (b) compuestos con matriz PP/MAPP/PET.

5.6. COMPORTAMIENTO A FRACTURA

En este apartado se presentan los resultados derivados del estudio de la fractura de los compuestos de PP con microesferas de vidrio. Los resultados del comportamiento a tracción indicaron la dificultad de la caracterización de la fractura a través de una única metodología, debido al diferente grado de deformabilidad desarrollado. En aquellos compuestos con fractura frágil se obtuvieron parámetros de fractura a través de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal, mientras que en los compuestos con fractura dúctil se aplicaron los conceptos de la integral J y del Trabajo Esencial de Fractura. Cabe resaltar que debido al similar comportamiento a tracción de los compuestos con vidrio tratado superficialmente con los silanos Z-6030 y A-189, para el estudio de la fractura se seleccionaron aquellos compuestos con tratamiento superficial A-189.

5.6.1. *Fractura frágil*

Por lo que se desprende de las curvas fuerza-desplazamiento registradas a 1 mm/min, la fractura de los compuestos con un grado de adhesión medio o elevado fue frágil, (Fig. 5.48), mientras que los compuestos con un bajo grado de adhesión interfacial fue dúctil. Los requerimientos de linealidad establecidos por la LEFM se satisfacen cuando se cumple que $P_{max}/P_{5\%} < 1.1$, es decir, se acepta un 10% de no linealidad (Fig. 5.48). A partir de este criterio, se aprecia que sólo seis compuestos cumplieron los requisitos de la LEFM a 1 mm/min. (Tabla 5.9), siendo aquellos con un elevado grado de adhesión entre el polipropileno y las microesferas de vidrio. A pesar de satisfacer los requisitos de la LEFM, a 1 mm/min, las observaciones por SEM (Fig. 5.49) han revelado que la fractura transcurre con una cierta deformación plástica del polímero, lo cual es más acusado en los compuestos con adhesión intermedia (pudiendo ser la causa de su desviación de la linealidad) que en los de adhesión fuerte.

Los valores experimentales de P_Q y U_Q fueron linealizados de acuerdo con las ecuaciones 2.33 y 2.36. (Fig. 5.50). A partir de estas representaciones, los valores de K_{IC} y G_{IC} pudieron ser determinados, siendo recogidos en la Tabla 5.8.

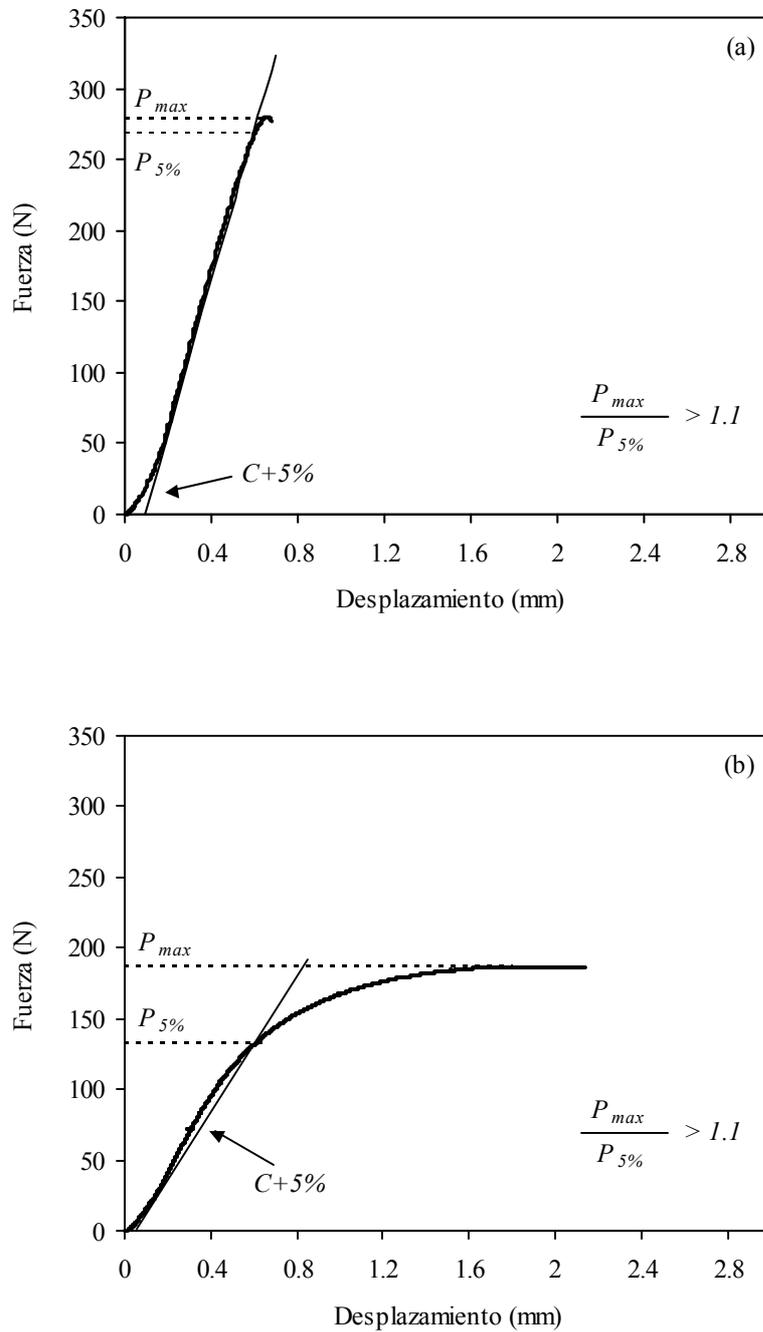


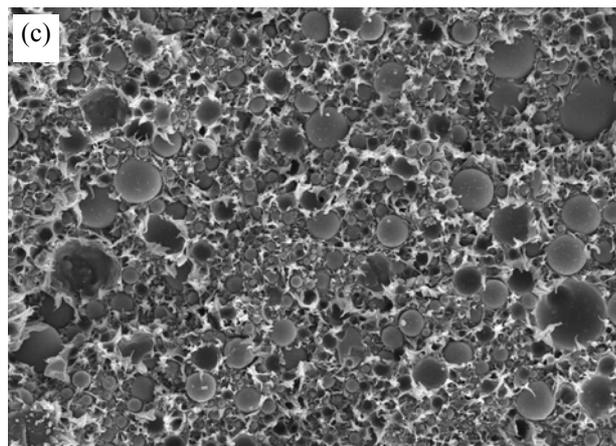
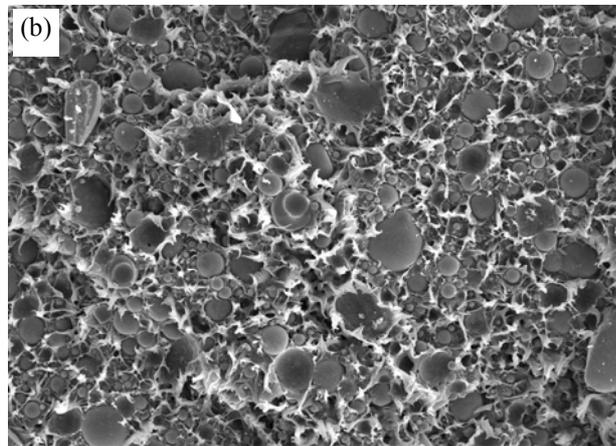
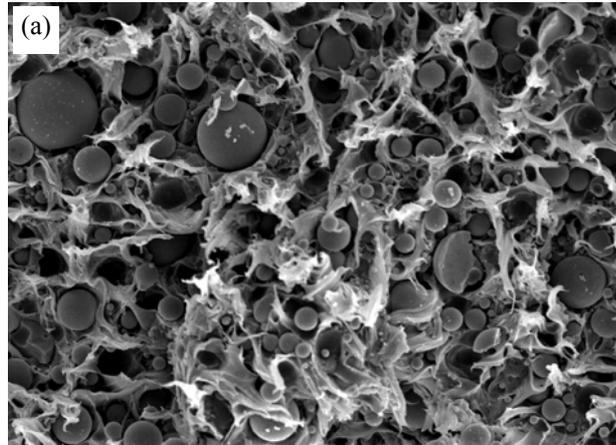
Figura 5.48. Aplicación del criterio de linealidad para los compuestos a) D4 y b) A1. Velocidad = 1 mm/min. Longitud de entalla = 9.0 mm..

Tabla 5.9. Análisis Elástico-Lineal a baja velocidad de deformación.

Compuesto	$P_{max}/P_{5\%}$	K_{IC} (MPa m ^{1/2})	G_{IC} (kJ/m ²)	G_{IC}^{calc} (kJ/m ²)	$2.5K_{IC}^2/\sigma_y^2$ (mm)
<i>A1</i>	>1.1	—	—	—	—
<i>A3</i>	>1.1	—	—	—	—
<i>A4</i>	>1.1	—	—	—	—
<i>A5</i>	>1.1	—	—	—	—
<i>B1</i>	>1.1	—	—	—	—
<i>B3</i>	>1.1	—	—	—	—
<i>B4</i>	<1.1	2.2 (0.1)	1.4 (0.1)	1.06	8.8
<i>B5</i>	<1.1	2.4 (0.1)	1.8 (0.2)	1.32	10.5
<i>C1</i>	>1.1	—	—	—	—
<i>C3</i>	>1.1	—	—	—	—
<i>C4</i>	>1.1	—	—	—	—
<i>C5</i>	>1.1	—	—	—	—
<i>D1</i>	<1.1	1.7 (0.1)	0.9 (0.1)	0.74	6.5
<i>D3</i>	<1.1	1.7 (0.1)	0.9 (0.1)	0.78	6.8
<i>D4</i>	<1.1	2.2 (0.1)	1.2 (0.1)	1.17	8.9
<i>D5</i>	<1.1	2.3 (0.1)	1.5 (0.1)	1.44	10.0

En primer lugar, solo los compuestos que contenían MAPP y microesferas de vidrio tratadas superficialmente con un aminosilano (Z-6020) o con un vinilaminosilano (Z-6032) mostraron una elevada linealidad en la respuesta fuerza-desplazamiento, que fue suficiente para determinar los parámetros K_{IC} y G_{IC} .

Por su parte, en los compuestos PP/PET con microesferas de vidrio también fue necesaria la presencia de MAPP para satisfacer las condiciones de la LEFM.



100 μm

Figura 5.49. Micrografías SEM de la superficie de fractura de probetas SENB ($v= 1 \text{ mm/min}$) de los compuestos (a) B3, (b) B4 y (c) D3.

Sin embargo, las microesferas de vidrio no tratadas y tratadas con el mercaptosilano (A-189), que en los compuestos con polipropileno no satisficieron los requerimientos de la LEFM, si que lo hicieron para los compuestos de matriz PP/PET (Fig. 5.51). Este comportamiento puede explicarse en base al encapsulamiento de las microesferas de vidrio por parte del PET observado en la sección anterior.

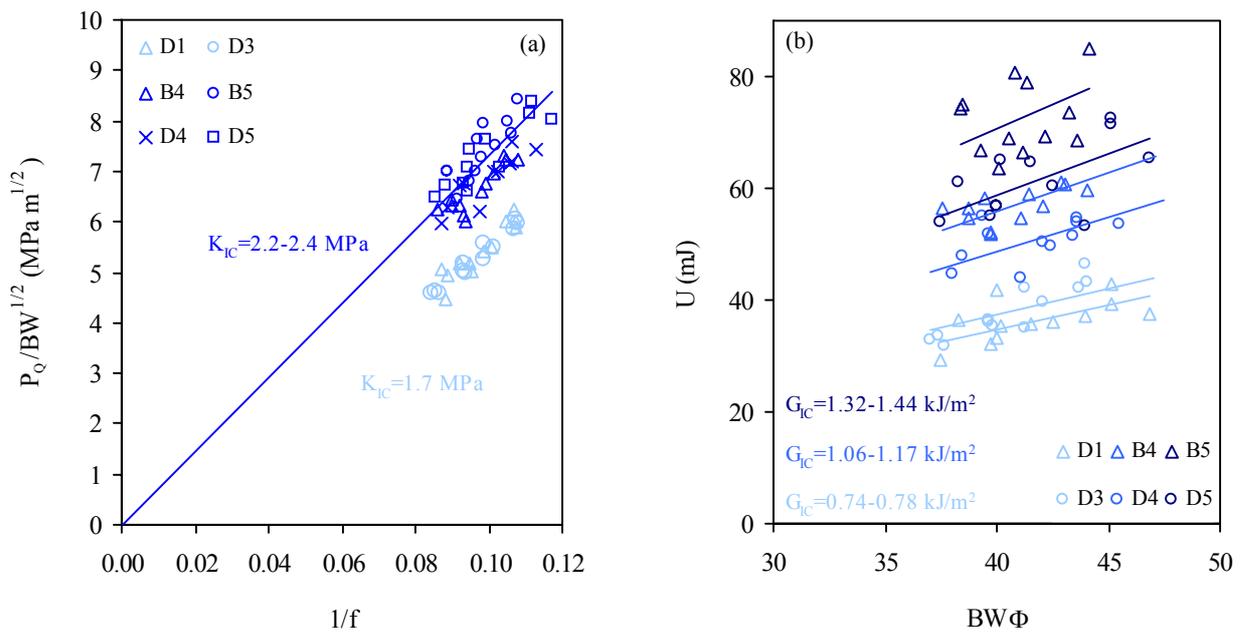


Figura 5.50. Obtención de (a) K_{IC} y (b) G_{IC} variando la profundidad de entalla.

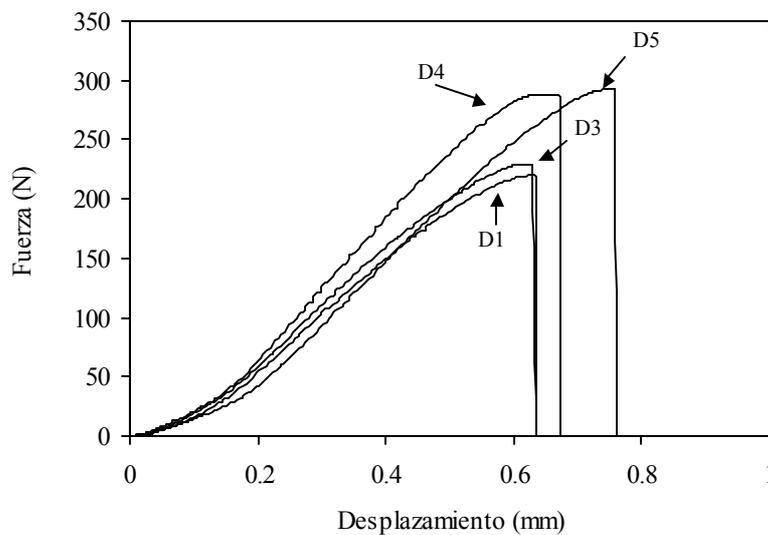


Figura 5.51. Curvas experimentales fuerza-desplazamiento de los compuestos de la serie D.

Pueden observarse dos niveles diferentes de tenacidad a fractura. Por un lado, valores de K_{IC} comprendidos entre 2.2 y 2.4 MPa m^{1/2} correspondientes a compuestos con microesferas de vidrio tratadas con aminosilanos (Z-6020 and Z-6032), y por otro lado, en los dos compuestos restantes (D1 y D3) se encontraron valores de K_{IC} cercanos a 1.7 MPa m^{1/2}, de lo que se infiere que un elevado grado de adhesión interfacial resulta en una mayor tenacidad a fractura. Asimismo, se observó la misma tendencia en los valores de la energía de fractura (G_{IC}). Los valores experimentales (G_{IC}) y calculados (G_{IC}^{calc}) de la energía de fractura mostraron una concordancia razonable, siguiendo la misma tendencia en función de la composición del material.

Suele utilizarse un criterio de tamaño para determinar si los parámetros de fractura son representativos de un estado tensional de deformación plana (Ec. 2.31). En nuestros compuestos, este criterio de tamaño se satisfizo estrictamente en cuatro compuestos, mientras que en aquellos con microesferas de vidrio tratadas con el silano Z-6032 (compuestos B5 y D5) no se cumplió, aunque con un pequeño margen de desviación.

Como característica común a todos los compuestos del estudio, éstos mostraron una fractura de tipo frágil cuando fueron solicitados bajo impacto, no apreciándose plasticidad asociada al observar por SEM su superficie de fractura (Fig. 5.52). Lo que se puso de manifiesto, dependiendo del nivel de adhesión interfacial, fueron los diferentes patrones de fractura adhesiva (baja adhesión interfacial) y fractura cohesiva a través de la matriz (fuerte adhesión interfacial). En la Fig. 5.53 se muestran ejemplos de curvas fuerza-desplazamiento registrados en los ensayos de impacto. A pesar de la presencia de efectos dinámicos, todos los materiales parecieron cumplir los requisitos de linealidad ($P_{max}/P_{5\%} < 1.1$) establecidos por la LEFM. Los resultados obtenidos del análisis se recogen en la Tabla 5.10.

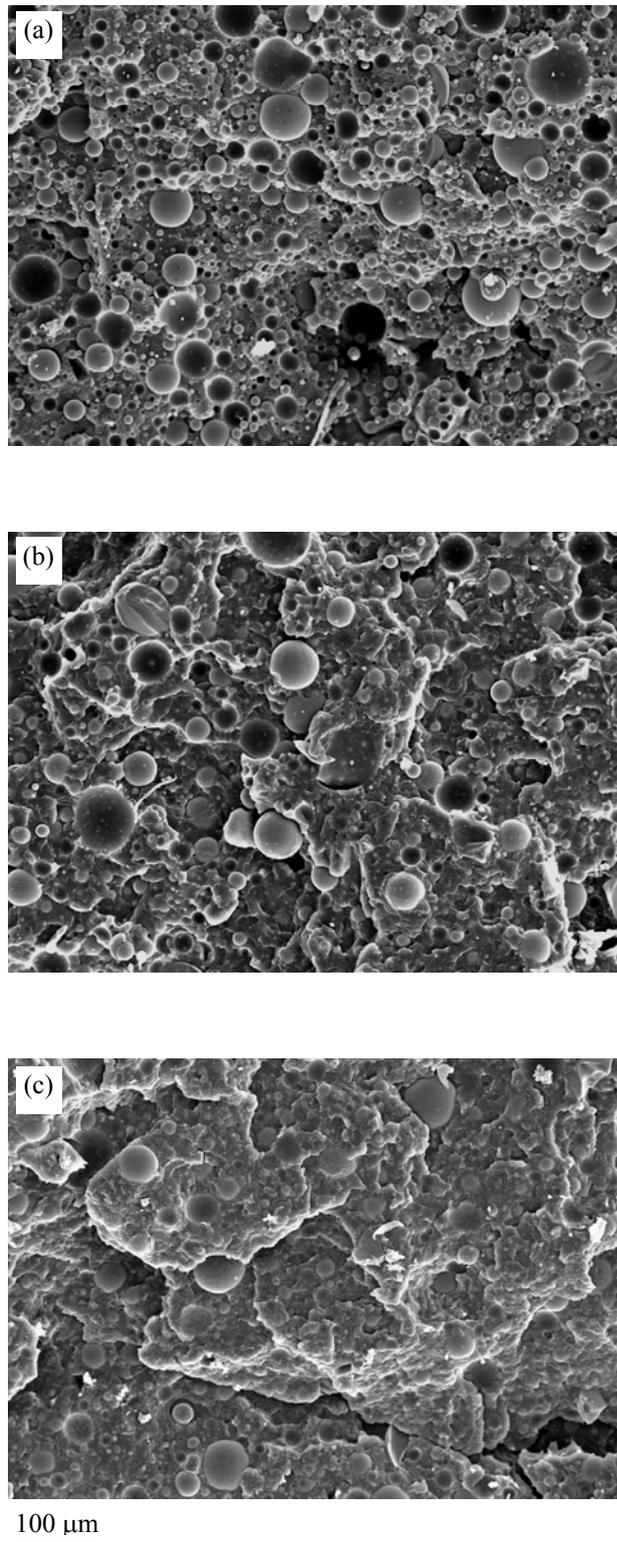


Figura 5.52. Micrografías SEM de la superficie de fractura de probetas SENB obtenidas de los ensayos de impacto. Velocidad = 0.5 m/s. Compuestos (a) A1, (b) B1, (c) D1.

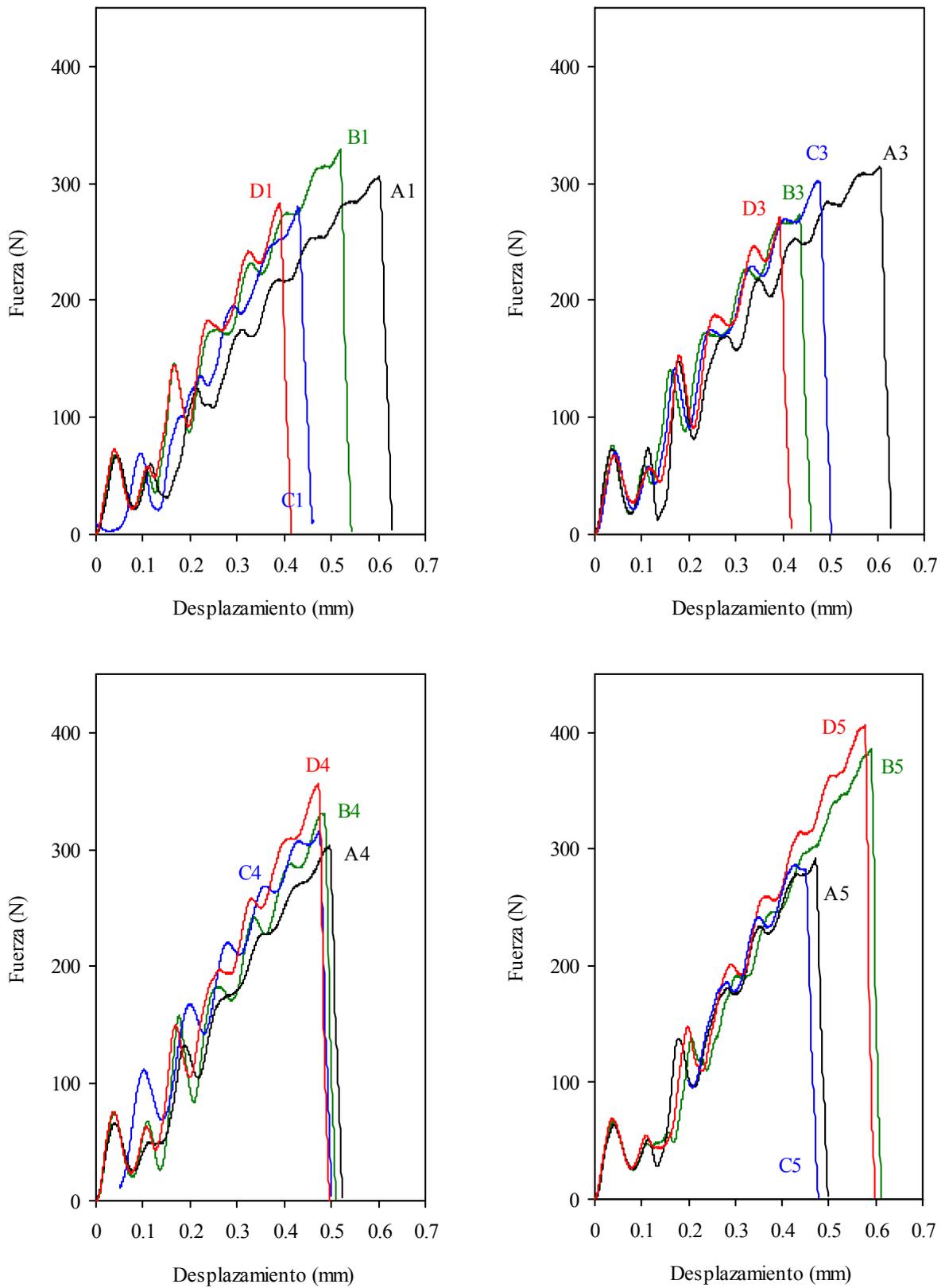


Figura 5.53. Curvas fuerza-desplazamiento. Velocidad=0.5 m/s.

Tabla 5.10. Análisis elástico-lineal a velocidad de impacto.

Compuesto	$P_{max}/P_{5\%}$	K_{IC} (MPa m ^{1/2})	G_{IC} (kJ/m ²)	G_{IC}^{calc} (kJ/m ²)	$2.5K_{IC}^2/\sigma_y^2$ (mm)
A1	<1.1	2.5 (0.2)	1.9 (0.3)	1.19	26.7
A3	<1.1	2.5 (0.1)	2.1 (0.3)	1.24	29.2
A4	<1.1	2.4 (0.2)	1.3 (0.3)	1.18	22.7
A5	<1.1	2.4 (0.1)	1.1 (0.1)	0.97	14.6
B1	<1.1	2.6 (0.1)	1.5 (0.3)	1.36	13.5
B3	<1.1	2.2 (0.1)	1.0 (0.1)	0.92	15.0
B4	<1.1	2.8 (0.2)	1.6 (0.3)	1.41	10.7
B5	<1.1	2.9 (0.2)	2.1 (0.2)	1.60	11.6
C1	<1.1	2.4 (0.1)	1.3 (0.1)	0.94	27.7
C3	<1.1	2.3 (0.1)	1.3 (0.2)	0.97	28.8
C4	<1.1	2.5 (0.1)	1.6 (0.1)	1.09	31.7
C5	>1.1	2.3 (0.1)	1.0 (0.2)	0.88	21.1
D1	<1.1	2.3 (0.2)	1.0 (0.1)	0.81	7.3
D3	<1.1	2.1 (0.1)	0.9 (0.1)	0.70	6.7
D4	<1.1	2.8 (0.2)	1.8 (0.1)	1.18	9.8
D5	<1.1	3.1 (0.1)	2.2 (0.1)	1.58	13.6

De manera análoga a lo observado en los ensayos realizados a 1 mm/min, pueden extraerse dos niveles de tenacidad a la fractura. Por un lado, valores de K_{IC} comprendidos en el rango 2.8-3.1 MPa m^{1/2} en aquellos compuestos con microesferas de vidrio tratadas superficialmente con aminosilanos (Z-6020 y Z-6032), mientras que por otro lado, se encuentran valores de K_{IC} comprendidos entre 2.3 y 2.5 MPa m^{1/2} en los restantes compuestos. La elevada adhesión interfacial de los compuestos B4, B5, D4 y D5 vuelve a ser la responsable de la mayor tenacidad a fractura.

Asimismo, se encontraron dos niveles en los valores de la energía de fractura, mostrando los valores más altos aquellos compuestos con microesferas de vidrio tratadas con aminosilanos ($G_{IC}=1.8-2.2$ kJ/m²), aunque cabe resaltar que dos compuestos con un bajo grado de adhesión interfacial mostraron valores similares, lo que puede deberse a la dependencia de la energía de fractura con respecto al balance entre fuerza y desplazamiento. Se aprecia que la mayoría de los valores de la energía de fractura calculada (G_{IC}^{calc}) mostraron una tendencia similar a la de los valores de G_{IC} obtenidos experimentalmente.

El criterio de tamaño (Tabla 5.9) para un estado tensional de deformación plana no se cumplió en la mayoría de compuestos, encontrando desviaciones importantes en aquellos compuestos con un bajo grado de adhesión interfacial.

Algunos autores han reportado diferentes valores de los parámetros de fractura del polipropileno homopolímero a velocidad de impacto, como los encontrados por Casiraghi [1988] ($K_{IC}=1.9$ MPa m^{1/2}, $G_{IC}=2.7$ kJ/m²), o Velasco [1997] ($K_{IC}=1.9$ MPa m^{1/2}, $G_{IC}=2.10$ kJ/m²). Tomando estos valores como referencia, se aprecia que la incorporación de un 50 % en peso de microesferas de vidrio, independientemente del grado de adhesión interfacial entre fases, provoca un refuerzo moderado de la tenacidad a fractura del polipropileno. Por otra parte, la energía de fractura se ve reducida, ya que el incremento en los valores de K_{IC} no puede compensar la acusada subida del módulo de Young en los compuestos con respecto al valor del polipropileno no cargado.

5.6.2. Fractura dúctil

A baja velocidad de deformación, aquellos compuestos con un grado de adhesión bajo entre el PP y las microesferas de vidrio mostraron una fractura de tipo dúctil, que ha sido analizada a través del concepto de la integral J . La construcción de las curvas de resistencia (J - R) ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de la fractura de materiales compuestos termoplásticos.

Por otra parte, se ha intentado evaluar la aplicabilidad del Trabajo Esencial de Fractura a la hora de caracterizar la fractura de los compuestos de la presente tesis, concepto que se ha venido aplicando con éxito sobre películas y láminas de plásticos, existiendo no obstante escasos trabajos [Mai 1997, Karger-Kocsis 1999, Arencón 2001] relacionados con el estudio mediante este método de materiales compuestos.

Por su parte, tal y como se ha comentado anteriormente, a baja velocidad de deformación los compuestos A5, B1, B2, B3, B5 y C5 mostraron una fractura de tipo quasi-frágil, en la que la propagación de grieta se produjo de manera inestable, por lo que no fue posible obtener parámetros característicos de fractura a baja velocidad de deformación mediante los conceptos de la integral J o del Trabajo Esencial de Fractura.

5.6.2.1. Integral J

En la Figura 5.54 se muestran dos ejemplos de curvas experimentales fuerza-desplazamiento de los compuestos, mientras que la apariencia típica de una probeta ensayada se muestra en la Figura 5.55. Las curvas J - R obtenidas se muestran en las Figuras 5.56 y 5.57. Los puntos experimentales se ajustaron a una línea recta (ASTM E813-81, Fig. 5.56) y a una función potencial (ESIS 2000, Fig. 5.57) respectivamente, y los resultados numéricos del análisis se recogen en la Tablas 5.11 y 5.12.

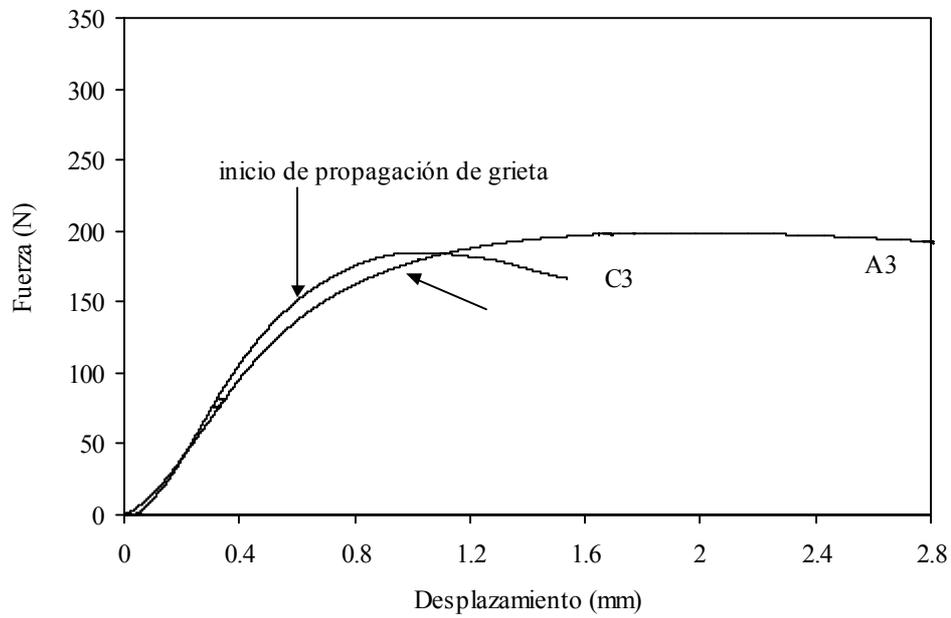


Figura 5.54. Curvas fuerza desplazamiento de los compuestos A3 y C3.

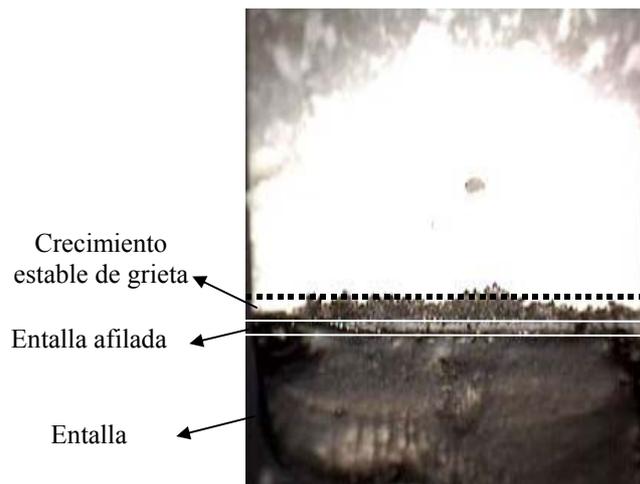


Figura 5.55. Aspecto general de una probeta SENB ensayada a 1 mm/min. Compuesto A1.

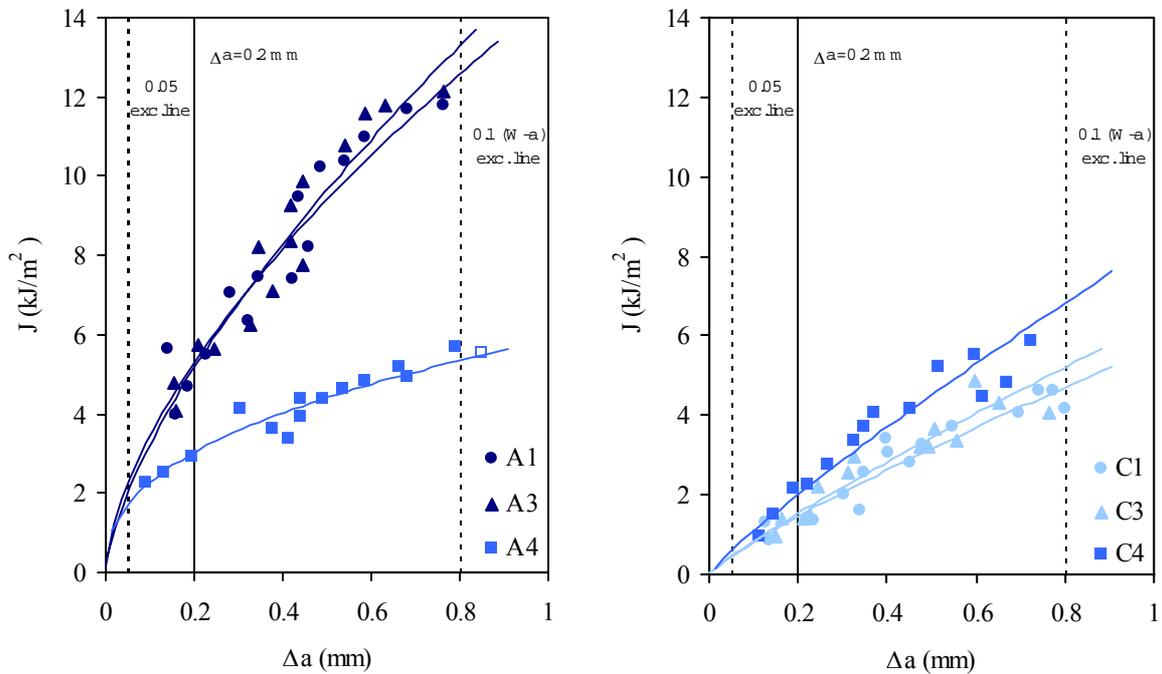


Figure 5.56. Curvas J - R experimentales de acuerdo con el protocolo ESIS 2000. Los símbolos huecos corresponden a valores excluidos del ajuste potencial.

Tabla 5.11. Resultados del análisis de integral J de acuerdo con el protocolo ESIS 2000.

<i>Compuesto</i>	<i>J-Δa</i> <i>Ajuste potencial</i>	$J_{0.2}$ (kJ/m ²)	$25J_{0.2}/\sigma_y$ (mm)	T_M
<i>A1</i>	$J=14.45\Delta a^{0.62}$	5.3	7.2	176.8
<i>A3</i>	$J=15.48\Delta a^{0.68}$	5.2	7.6	224.0
<i>A4</i>	$J=5.86\Delta a^{0.41}$	3.0	3.9	54.3
<i>C1</i>	$J=5.68\Delta a^{0.84}$	1.5	2.2	79.3
<i>C3</i>	$J=6.03\Delta a^{0.84}$	1.5	2.4	80.1
<i>C4</i>	$J=8.01\Delta a^{0.85}$	2.0	3.1	102.7

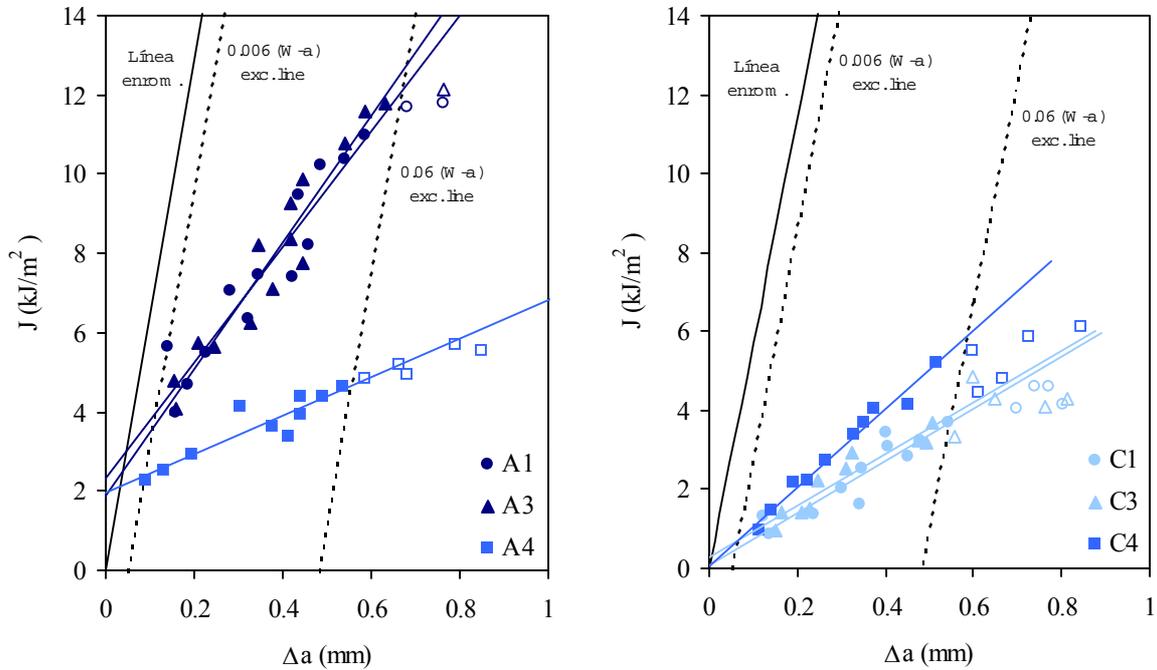


Figura 5.57. Curvas experimentales J - R de acuerdo con el protocolo ASTM E813-81. Los símbolos huecos corresponden a valores excluidos del ajuste lineal.

Tabla 5.12. Resultados según el análisis de integral J de acuerdo con el protocolo ASTM E813-81.

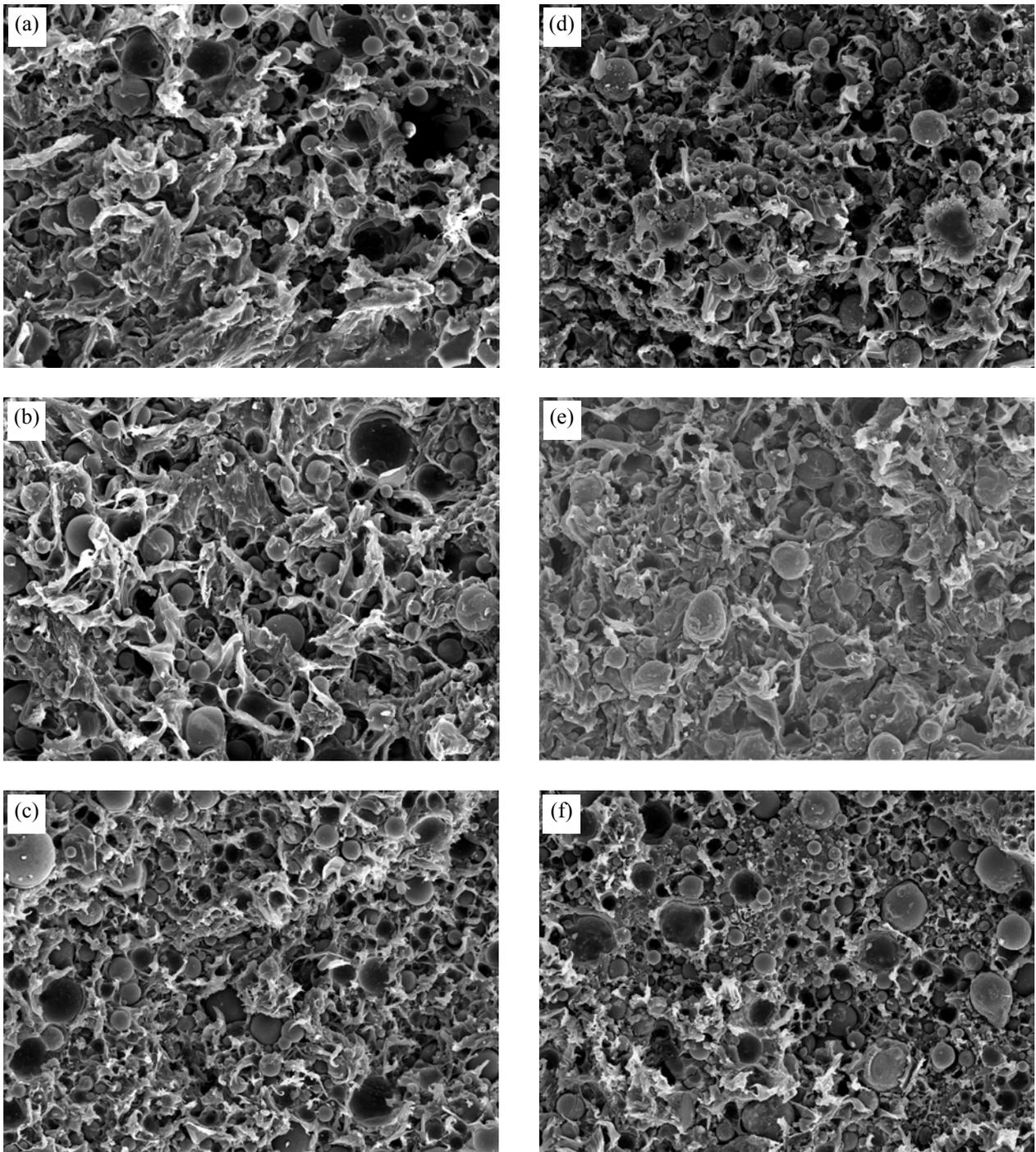
<i>Compuesto</i>	<i>J-Δa</i> <i>Ajuste lineal</i>	<i>Línea de enromamiento</i> $J_b = 2 m_{pl} \sigma_y \Delta a$	J_{IC} (kJ/m ²)	$25J_{IC}/\sigma_y$ (mm)	T_M
<i>A1</i>	$J = 13.05\Delta a + 2.79$	$J_b = 64.05\Delta a$	3.5	4.8	27.9
<i>A3</i>	$J = 14.30\Delta a + 2.43$	$J_b = 58.44\Delta a$	3.3	4.4	30.6
<i>A4</i>	$J = 4.41\Delta a + 2.09$	$J_b = 66.86\Delta a$	2.3	3.1	9.4
<i>C1</i>	$J = 5.32\Delta a + 0.48$	$J_b = 57.30\Delta a$	0.6	0.8	11.4
<i>C3</i>	$J = 5.17\Delta a + 0.70$	$J_b = 56.08\Delta a$	0.8	1.1	11.1
<i>C4</i>	$J = 6.77\Delta a + 0.90$	$J_b = 57.12\Delta a$	1.0	1.4	14.5

Es bien conocido que el polipropileno homopolímero no cargado muestra un comportamiento de fractura a baja velocidad de deformación que se caracteriza por un fenómeno denominado inestabilidad dúctil, que tiene lugar a partir de determinado valor de espesor (1 mm según [Ferrer-Balas 2001]). Por lo tanto, la curva J - R no puede ser construida, y sólo se han reportado estimaciones del valor de integral J crítica para este material (i.e. $J_{IC}=6.57$ kJ/m² [Velasco 1997]). La incorporación de cargas minerales en el polipropileno homopolímero normalmente elimina esta inestabilidad dúctil, provocando que la fractura del polímero transcurra de manera estable [Velasco 1997 y 1998]. En este sentido, los compuestos de polipropileno con microesferas de vidrio, con un bajo grado de adhesión interfacial mostraron una fractura estable a 1 mm/min. Por lo tanto, las curvas J - R pudieron ser construidas en estos materiales.

Con respecto a los resultados que se extraen del análisis, creemos que los valores obtenidos a partir de la aplicación de la norma ASTM E813-81 (J_{IC}) son excesivamente restrictivos, mientras que los obtenidos a partir del protocolo ESIS 2000 ($J_{0.2}$) parecen ser más razonables. Centrándonos en los valores de $J_{0.2}$, se aprecia que en los compuestos de la serie A, el empleo de microesferas de vidrio tratadas con un aminosilano (compuesto A4), redujo el valor de resistencia a la fractura ($J_{0.2}=3$ kJ/m²) si se compara con los compuestos con vidrio no tratado o modificado con el mercaptosilano (compuestos A1 y A3) que presentaron un valor de $J_{0.2}$ próximo a 5 kJ/m². Este efecto podría estar relacionado con una ligera mayor adhesión interfacial en el compuesto A4, promovida por el aminosilano. Por otro lado, se apreció que la incorporación de PET en los compuestos provocó una disminución marcada de los valores de $J_{0.2}$, sobre todo en los compuestos C1 y C3.

Los valores del módulo de desgarro (T_M) obtenidos (Tablas 5.11 y 5.12) confirmaron la estabilidad de la propagación de la grieta observada durante los ensayos, ya que se cumple la condición establecida por Paris [1977] para un desgarro estable:

$$T_M > \frac{2(W-a)^2 S}{W^3} \quad (5.1)$$



100 μm

Figura 5.58. Superficies de fractura SENB de los compuestos (a) A1, (b) A3, (c) A4, (d) C1, (e) C3 y (f) C4. $v = 1$ mm/min.

donde el término de la derecha es el denominado módulo de desgarro aplicado, que para la geometría empleada toma un valor de 2. Asimismo, todos los compuestos cumplieron los requerimientos de espesor usualmente empleados para garantizar un estado tensional de deformación plana ($B, (W-a) > 25 J/\sigma_y$).

El análisis de la superficie de fractura de los compuestos refrenda los valores numéricos obtenidos (Fig. 5.58). La incorporación de microesferas de vidrio pobremente adheridas al polipropileno conduce a una estabilización de la propagación de la grieta. El proceso de fractura se inicia con la deformación plástica de la matriz por delante de la grieta inicial. Los micromecanismos que intervienen en esta deformación plástica son el despegue inicial de las partículas y el posterior flujo plástico de las zonas de la matriz que quedan entre las cavidades [Zhuk 1993]. Estas zonas se estriccionan localmente hasta su rotura por desgarro, provocando la formación de crestas que se aprecian en la superficie de fractura.

Estas crestas son claramente visibles en los compuestos A1 y A3 (Fig. 5.58a y 5.58b) con un mayor valor de resistencia a la propagación de la grieta. Por su parte, en el compuesto A4 (Fig. 5.58c) la cantidad de estas crestas se ha reducido notablemente, lo que globalmente debería traducirse en una reducción de la energía plástica que el compuesto absorbe para propagar la grieta. En este sentido, la disminución de la resistencia al inicio de propagación de la grieta observada en el compuesto A4 es coherente con estas observaciones, así como el ligero aumento en los valores de resistencia a la tracción registrados en este compuesto, en comparación a los mostrados por las muestras A1 y A3. Una interfase partícula-matriz ligeramente más resistente podría ser la responsable de este comportamiento.

La mala compatibilidad existente entre el PP y PET parece ser la responsable de la disminución del desgarro plástico (Fig. 5.58d-5.58f) en los compuestos de la serie C, apreciándose una superficie de fractura que presenta un aspecto bastante similar al observado en la superficie de fractura del compuesto A4.

5.6.2.2. *Aplicabilidad del Trabajo Esencial de Fractura*

En primer lugar, cabe mencionar que el concepto del EWF sólo pudo ser aplicado sobre las placas en las que las entallas se realizaron en la dirección transversal al flujo de moldeo, ya que sólo las probetas entalladas en esa dirección satisficieron los requisitos de ductilidad del concepto del EWF, mientras que las placas a las que se les realizaron las entallas en la dirección paralela al flujo de moldeo presentaron una fractura frágil. Tal y como se observa en los diagramas fuerza-desplazamiento, la rotura de las probetas DDENT fue estable, independientemente de la composición (Fig. 5.59) y del espesor (Fig. 5.60) empleado.

Según el desarrollo teórico del EWF, se requiere cedencia completa del ligamento antes del inicio de la propagación de la grieta, condición que ha sido sujeto de controversias en diferentes intentos de aplicar la técnica a polímeros. Mientras en numerosos casos el requisito se cumplía y el método daba buenos resultados [Karger-Kocsis 1998, Maspoch 2000], en otros trabajos se ha demostrado que si bien el requisito no se satisfacía, los resultados parecían igualmente válidos, no existiendo razones claras para descartar su aplicación [Chan 1994, Hashemi 2000]. En los compuestos estudiados aquí, la propagación de la grieta sucede tras el flujo o cedencia plástica de los microligamentos de polímero resultantes del despegue de las partículas. A un nivel macroscópico, se puede observar un emblanquecimiento del ligamento de la probeta antes del inicio de la propagación de la grieta.

A partir del área bajo las curvas fuerza-desplazamiento fue posible representar el trabajo total específico de fractura frente a la longitud de ligamento (Fig. 5.61), obteniéndose así los valores específicos (denominación que en adelante obviaremos) del trabajo esencial de fractura (w_e) y del denominado término plástico (βw_p), recogidos en la Tabla 5.13.

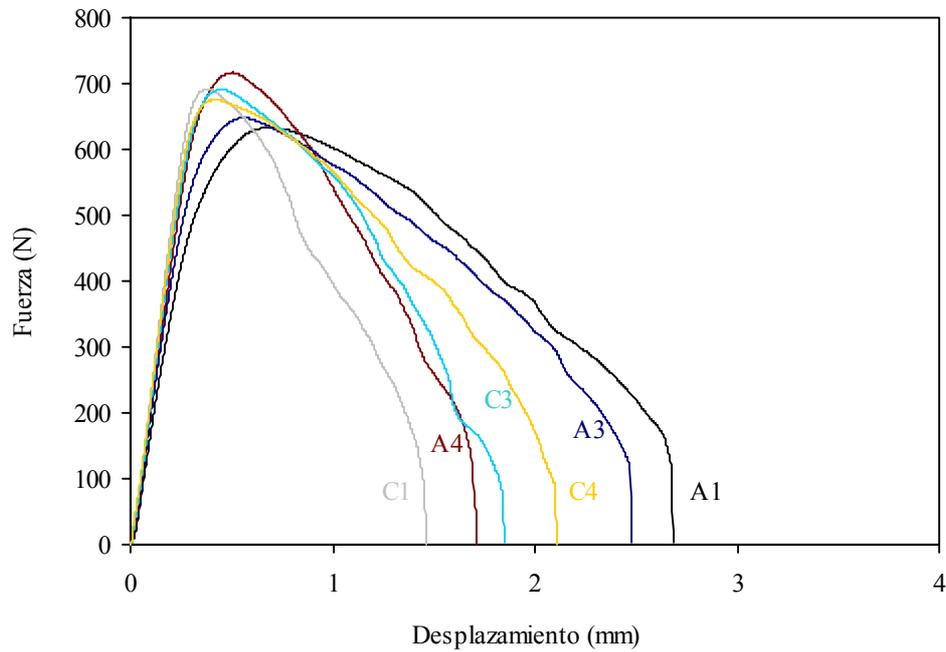


Figura 5.59. Aspecto de las curvas fuerza desplazamiento de los compuestos estudiados. En todos los casos el espesor de las probetas fue de 2 mm y la longitud de ligamento fue de 16 mm.

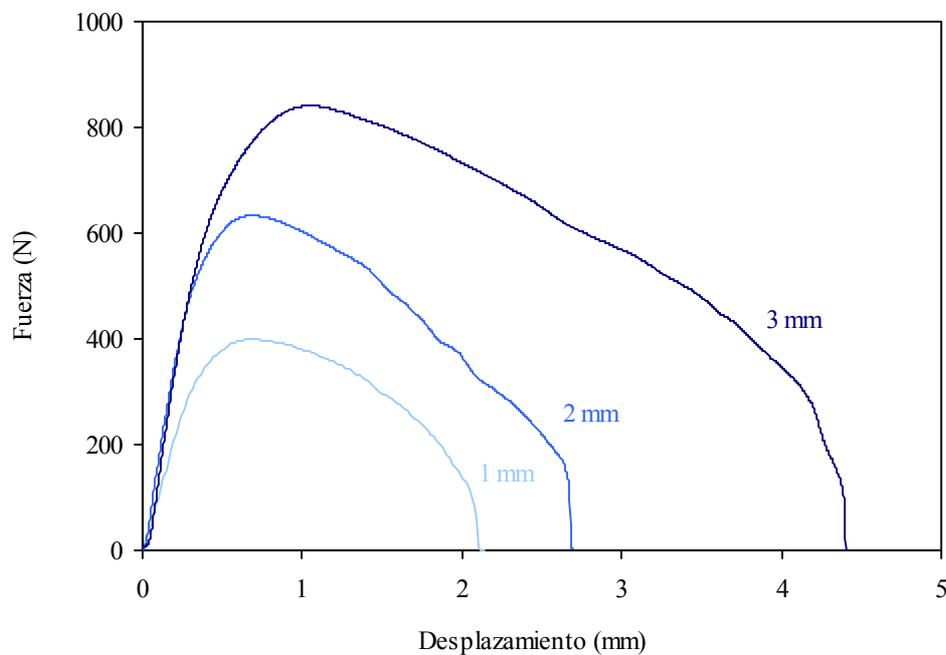


Figura 5.60. Aspecto de las curvas fuerza-desplazamiento del compuesto A1 con diferentes espesores de probeta. Longitud de ligamento = 16 mm.

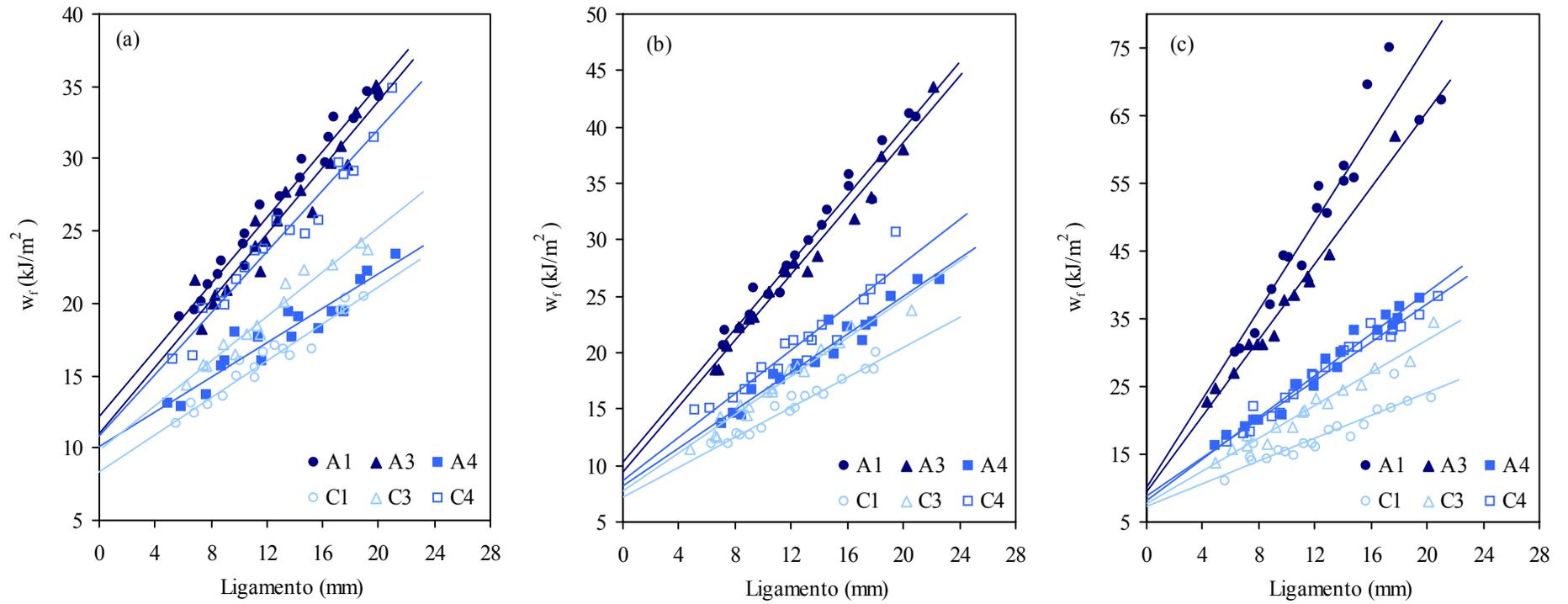


Figura 5.61. Ajustes experimentales del trabajo específico de fractura vs longitud de ligamento para espesores de (a) 1 mm, (b) 2 mm y (c) 3 mm.

Tabla 5.12. Parámetros del Trabajo Esencial de Fractura obtenidos para los distintos compuestos y espesores de probeta empleados.

<i>Compuesto</i>	<i>Espesor (mm)</i>	w_e (kJ/m ²)	βw_p (MJ/m ³)	β	w_p (MJ/m ³)
<i>A1</i>	1.29	12.2	1.14	0.32	3.58
	2.16	10.2	1.48	0.36	4.08
	3.14	10.0	3.27	0.41	8.02
<i>A3</i>	1.17	11.0	1.15	0.33	3.48
	2.07	9.5	1.45	0.31	4.72
	3.07	9.5	2.80	0.36	7.89
<i>A4</i>	1.14	10.1	0.59	0.22	2.73
	2.22	8.2	0.83	0.26	3.22
	3.25	8.2	1.53	0.30	5.09
<i>C1</i>	1.53	8.3	0.63	0.28	2.31
	2.10	7.2	0.66	0.27	2.48
	3.29	7.2	0.84	0.29	2.91
<i>C3</i>	1.07	9.87	0.76	0.31	2.52
	2.29	7.68	0.84	0.31	2.70
	3.17	7.74	1.20	0.29	4.11
<i>C4</i>	1.30	10.8	1.06	0.32	3.31
	2.27	8.7	0.96	0.32	3.05
	3.43	8.4	1.45	0.31	4.76

Durante los ensayos se observó que la zona plástica desarrollada presentaba una forma elíptica (Fig. 5.62). Si bien suele reportarse el valor del término plástico (βw_p) como representativo de la energía plástica disipada durante el ensayo, a partir de la altura de la elipse es posible obtener los valores del factor de forma β mediante la expresión $\beta = \pi h / 4l$.

Asimismo, se verificó el estado tensional de las probetas (Fig. 5.63 y 5.64) mediante el criterio de Hill. En todos los materiales se observó que las probetas más gruesas presentan valores de tensión máxima inferiores a los de las probetas más finas.

Cabe destacar que el criterio de Hill para condiciones de tensión plana no se satisfizo en un amplio rango de longitudes de ligamento para ningún material sobre placas de 2 y 3 mm e incluso tampoco en algunas muestras con espesores de 1 mm, lo cual implicaría que no puede asegurarse que las muestras estudiadas se encuentren bajo condiciones de tensión plana, sino más bien todas las muestras parecen estar sometidas a un modo tensional mixto, transición que se ve favorecida por un aumento del espesor [Saleemi 1990].

Este fenómeno no es sorprendente si se tiene en cuenta que este método de caracterización de la fractura se viene aplicando sobre materiales poliméricos en forma de película delgada, con espesores del orden de micras, en los cuales el estado de tensión plana se ve favorecido, mientras que las placas del presente estudio presentan valores de espesor del orden de milímetros. En este sentido, Wu [1996] intentó explicar este efecto sobre la base de la sensibilidad mostrada por el material a la restricción plástica, si bien concluyó que unos valores de σ_{net} constante en toda una serie de longitudes de ligamento indicaban un estado tensional similar, y por lo tanto los datos podían ser tomados para el cálculo de las regresiones. Nuestra opinión es que el criterio tensional propuesto por Hill es excesivamente restrictivo, ya que aunque debido a su espesor nuestras muestras podrían estar sujetas a un estado tensional mixto, creemos que dentro de ese estado tensional existe una mayor contribución de tensión plana, por lo que se podrían tomar los datos para el cálculo de las regresiones lineales, aunque los parámetros de fractura que se obtienen y se reportan como representativos para un estado de tensión plana deben ser tomados con cautela.

Existen pequeñas diferencias en los valores de los parámetros de fractura obtenidos (Tabla 5.13) en relación tanto a la variación del espesor como a la composición de los materiales, analizándose por separado a continuación.

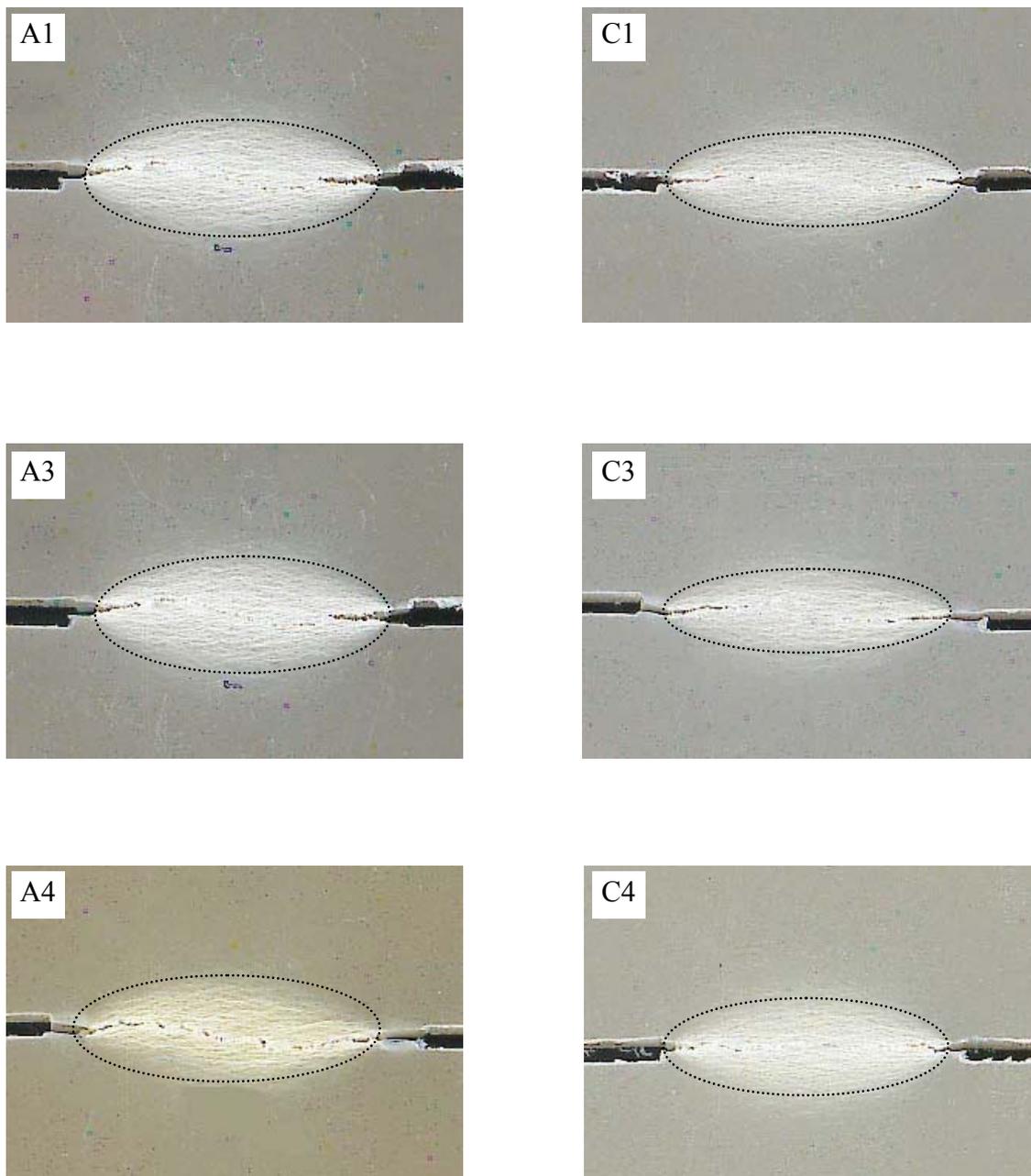


Figura 5.62. Zona plástica elíptica desarrollada por los compuestos estudiados. Espesor de probeta = 2 mm. Longitud de ligamento = 16 mm.

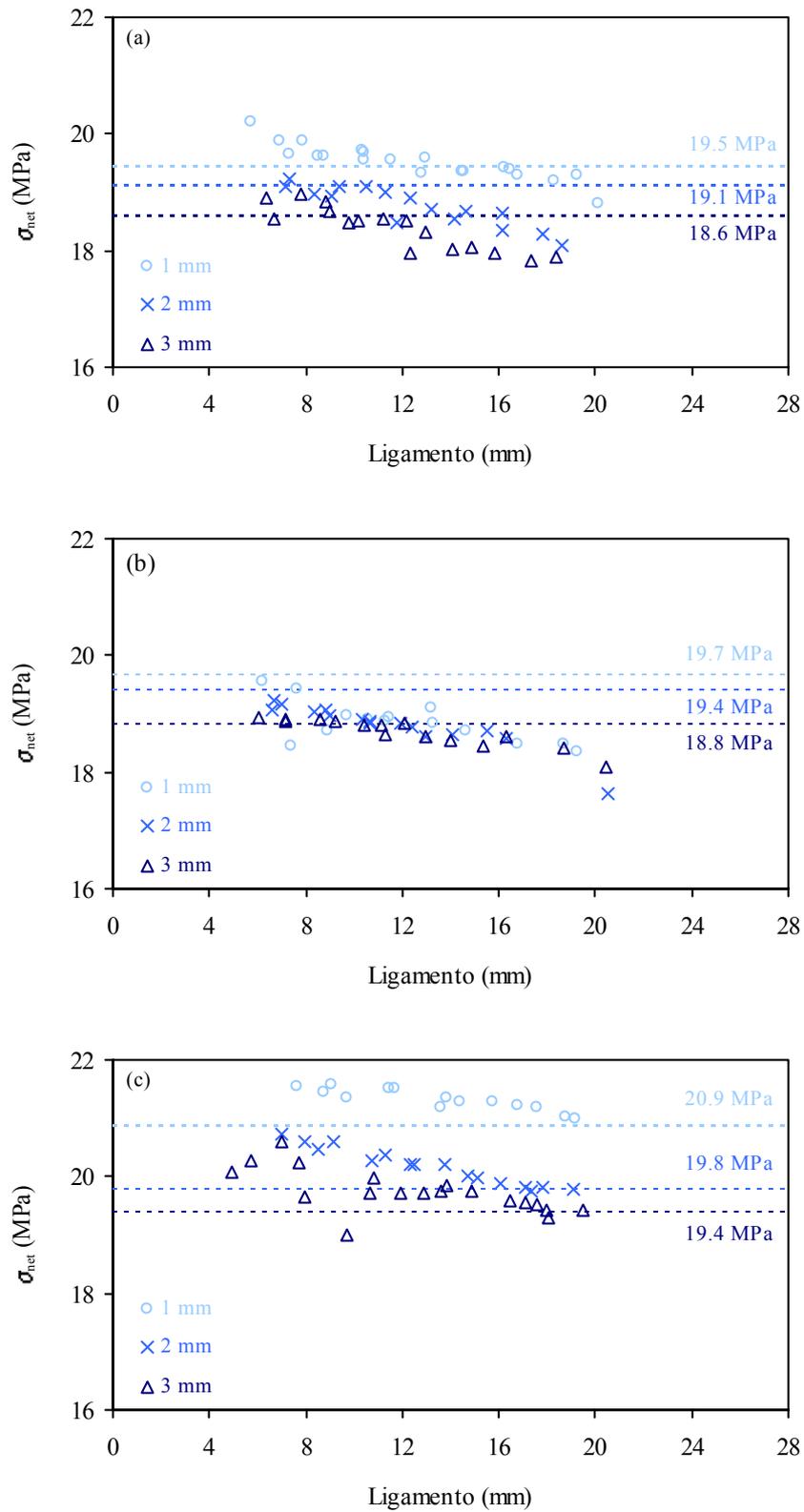


Figura 5.63. Criterio de Hill para los compuestos (a) A1, (b) A3 y (c) A4. La línea punteada corresponde al valor de $1.15\sigma_y$.

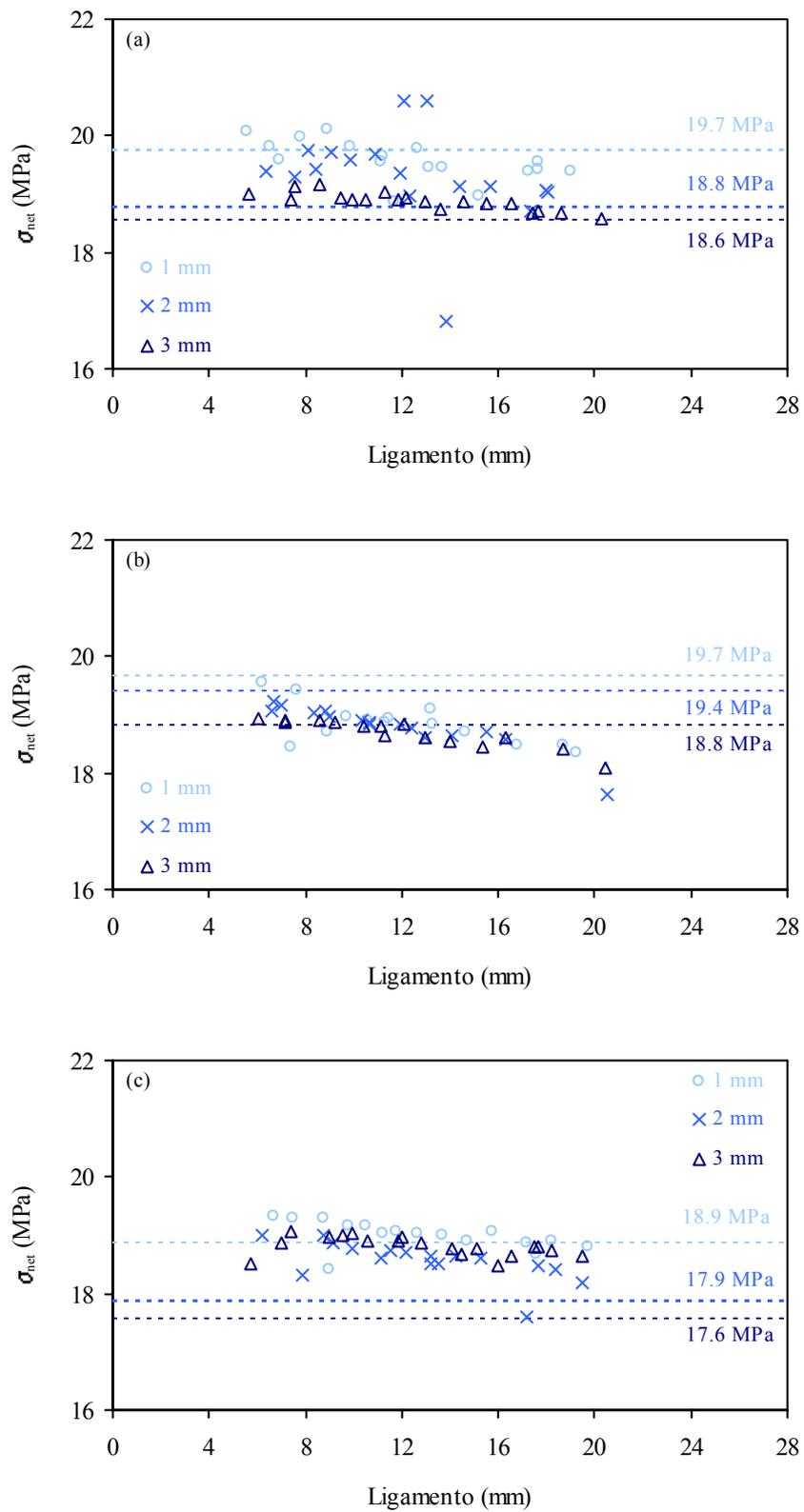


Figura 5.64. Criterio de Hill para los compuestos (a) C1, (b) C3 y (c) C4. La línea punteada corresponde al valor de $1.15\sigma_y$.

Influencia de la composición

Está ampliamente aceptado que el trabajo esencial de fractura (w_e) es un parámetro que es indicativo de la tenacidad a fractura de un determinado material. Se observa que en los compuestos de la serie A, el empleo de microesferas de vidrio tratadas con un aminosilano (compuesto A4), redujo el valor del trabajo esencial de fractura si se compara con los compuestos con vidrio no tratado o modificado con el mercaptosilano (compuestos A1 y A3). Por otro lado, se apreció que la incorporación de PET en los compuestos provocó una disminución marcada de los valores de w_e , sobre todo en los compuestos C1 y C3.

Este patrón de comportamiento se reprodujo en los valores del trabajo plástico de fractura. En los compuestos cuya matriz estaba constituida exclusivamente por polipropileno, el empleo de vidrio no modificado o tratado superficialmente con el silano A-189 resultó en los mayores valores de trabajo plástico, al contrario que en sus homólogos de la serie C, donde presentaron los menores valores. Por su parte, el compuesto A4 presentó menores valores que su homólogo con PET (compuesto C4). Tal y como se ha comprobado en el apartado 5.6.2.1, en ciertos compuestos se ven favorecidos en mayor medida los mecanismos de deformación plástica. Los valores numéricos se ven refrendados por un ligero mayor tamaño de zona plástica elíptica (Figura 5.68) en aquellos compuestos con un mayor valor de trabajo plástico.

La tendencia de los valores del trabajo esencial de fractura es muy similar a la mostrada por la resistencia a la fractura determinada a partir de ensayos de integral J . Desde un punto de vista teórico [Mai 1986], ha sido reportada la equivalencia, para un mismo estado tensional, de los valores del trabajo esencial de fractura con los valores de la integral J crítica y posteriormente corroborada experimentalmente [Mai 1987, Levita 1994, Wu 1996]. En este sentido, hemos comparado los valores de $J_{0.2}$ y J_{IC} encontrados en el apartado 5.6.2.1 con los valores obtenidos de w_e (Fig. 5.65), encontrándose una aceptable correlación.

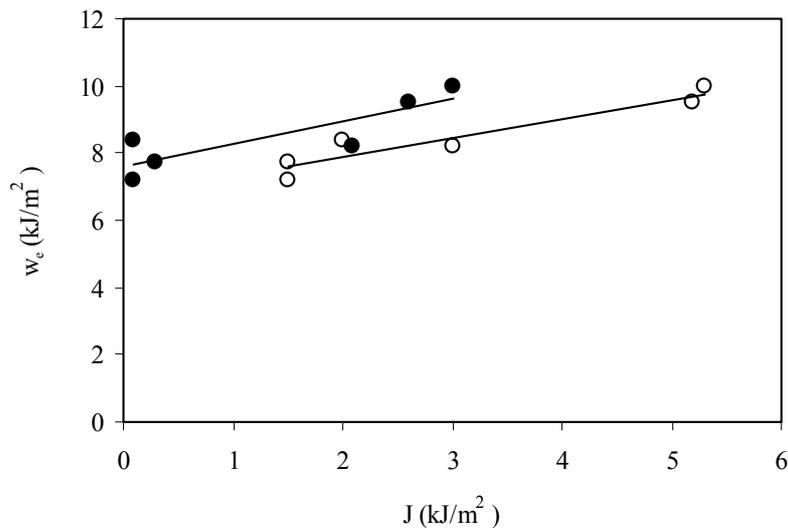


Figura 5.65. Correlación de los valores experimentales de w_e con (○) $J_{0.2}$ y (●) J_{IC} .

Influencia del espesor

Se observa un descenso de la tenacidad a fractura a medida que aumenta el espesor, siendo este descenso más marcado al pasar de placas de 1 mm a espesores de 2 mm, mientras que el valor de tenacidad parece estabilizarse a partir de este último valor de espesor. En este sentido, es posible que aunque el proceso de fractura transcurre en condiciones próximas a tensión plana, es posible que la componente de deformación plana juegue un papel más importante para las probetas de mayor espesor, obteniéndose un menor valor de la tenacidad [Saleemi 1990].

Por el contrario, se aprecia un incremento en los valores del trabajo plástico al aumentar el espesor de la probeta, presentando una tendencia opuesta a la mostrada por los valores de w_e . En la Figura 5.66 puede observarse que el tamaño de la zona plástica de los materiales de la serie A en probetas de 3 mm es muy superior al observado en las probetas de 1 y 2 mm, mientras que en las probetas de la serie C no se encuentran diferencias tan acusadas.

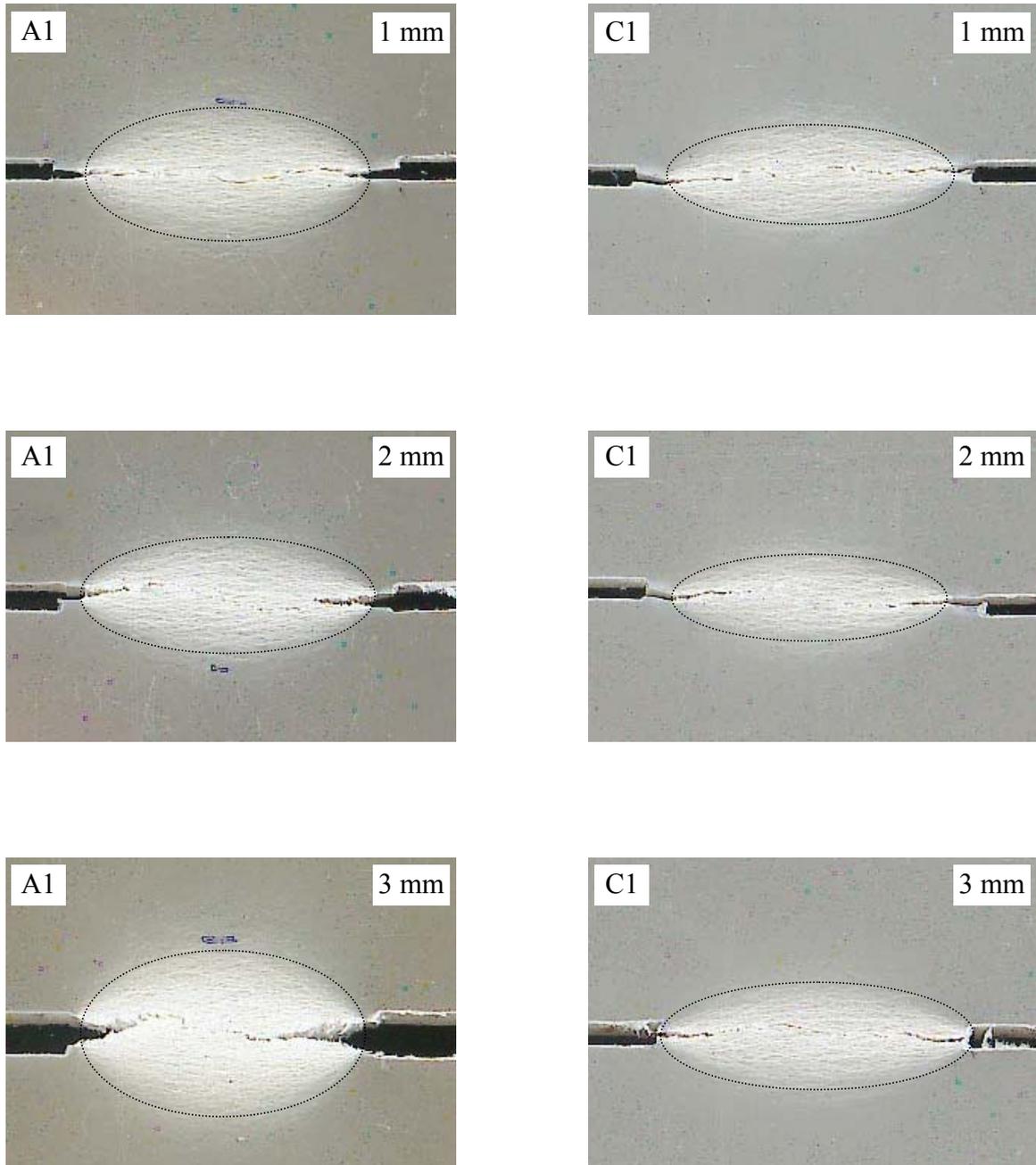


Figura 5.66. Zona plástica elíptica desarrollada por los compuestos A1 y C1 con diferentes espesores de placa. Longitud de ligamento = 16 mm.

La explicación a este fenómeno cabe buscarla en la microestructura piel-núcleo generada en piezas de polipropileno moldeadas por inyección. La piel es una estructura altamente ordenada, mientras que el núcleo presenta una estructura con una menor ordenación [Karger-Kocsis 1995-a]. Un aumento del espesor comporta una menor contribución de la piel en el comportamiento global del material, y por tanto una mayor contribución de la estructura del núcleo [MasPOCH 2002]. De este modo, en las placas de mayor grosor, la mayor contribución del núcleo sería la responsable del aumento del trabajo plástico desarrollado.

No existe en la literatura [Karger-Kocsis 1997-b, MasPOCH 1999 y 2000, Ferrer-Balas 2001] un consenso a la hora de evaluar la influencia de la variación del espesor sobre los parámetros de fractura obtenidos a partir de la metodología del EWF. En este sentido, es difícil atribuir la variación de los parámetros de fractura únicamente a la variación del espesor, ya que uno de los problemas relativos al estudio del efecto de dicha variable es la dificultad de cambiar el espesor sin producir variaciones en la microestructura del compuesto, teniendo en cuenta que en estas placas inyectadas, la velocidad de enfriamiento de las placas varía dependiendo del grosor, siendo el enfriamiento más lento en aquellas placas con espesores mayores. De este modo, la dependencia de los parámetros de fractura con respecto al espesor debe atribuirse tanto a una variación conjunta del espesor como de la estructura y orientación cristalina.

CAPÍTULO 6
CONCLUSIONES

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Se enumeran a continuación las principales conclusiones de esta investigación, agrupadas por su temática particular.

a) Sobre la compatibilidad de las fases

La incorporación de un 3% de un copolímero de injerto polipropileno-co-anhídrido maleico ha mostrado su efectividad para la compatibilización parcial de una mezcla de polipropileno y polietilentereftalato (95/5 en peso).

b) Sobre la morfología de fases

En los compuestos que no portan PET, se ha generado una fuerte adhesión entre el PP y el vidrio mediante la adición de una pequeña proporción de MAPP, en combinación con el tratamiento superficial del vidrio con aminosilanos (Z-6020 y Z-6032).

La adición de PET a los compuestos resulta en una morfología consistente en microesferas de vidrio dispersas y recubiertas en gran parte por PET (“encapsulamiento”). Si la formulación contiene MAPP, la adhesión interfacial es elevada, con independencia del tratamiento superficial del vidrio. Por el contrario, en

ausencia de compatibilizante, el encapsulamiento se mantiene, pero la adhesión interfacial es pobre.

c) Sobre la cristalinidad del polipropileno

El proceso de cristalización del polipropileno desde el estado fundido se ve fuertemente afectado por la presencia de PET y de microesferas de vidrio. El PET resulta ser un agente nucleante de la cristalinidad del PP. Este mismo efecto también se manifiesta aunque de manera más moderada por las microesferas de vidrio, acentuándose con la presencia de MAPP.

Aunque los valores de cristalinidad (fase α) difieren sensiblemente según la técnica empleada (DSC o WAXD), de un modo general se ha podido apreciar que la presencia de PET hace incrementar ligeramente el porcentaje de cristalinidad que se desarrolla en el polipropileno cuando se enfría desde el estado fundido.

La presencia de PET reduce la orientación preferencial de los cristales del polipropileno en las piezas inyectadas. El efecto del vidrio resulta ser similar al del PET, reduciendo la orientación cristalina preferencial. Este efecto parece acentuarse más cuando las microesferas están recubiertas con el silano Z-6032. Por el contrario, esta reducción de la orientación es menos marcada en presencia de MAPP. Asimismo, la formación de fase cristalina β en el polipropileno desde el estado fundido se ve limitada por la presencia de PET, vidrio y MAPP.

d) Sobre el comportamiento mecánico-dinámico

La rigidez dinámica se ve fuertemente incrementada con la presencia de las microesferas de vidrio, observándose al tiempo, una fuerte reducción de los fenómenos de disipación viscosa en el polipropileno. El tratamiento superficial de las microesferas

de vidrio con aminosilanos (Z-6020 y Z-6032), parece provocar un ligero aumento de la temperatura de transición vítrea del polipropileno. Esta observación sería consecuencia de una fuerte interacción entre el polipropileno y la superficie de estas microesferas.

Bajo las particulares condiciones de moldeo y de acondicionamiento aplicadas sobre las probetas, se ha observado una relajación α' localizada entre 50-70 °C, que surgiría como consecuencia de una evolución estructural del material hacia estados más estables.

d) Sobre las propiedades a tracción

Con los materiales compuestos preparados en esta investigación, se ha podido disponer de un amplio abanico de características mecánicas (en especial de resistencia) con sólo pequeñas variaciones de la composición de la matriz y de los tratamientos superficiales aplicados sobre la superficie del vidrio. Ello permite la optimización de cara a unos determinados requerimientos de aplicación.

La rigidez del polipropileno se vio altamente incrementada con la incorporación de un 50 % en peso de microesferas de vidrio. El módulo de Young de los compuestos coincide razonablemente con los valores esperados según los modelos semiempíricos.

La resistencia a la tracción de los compuestos se ha mostrado altamente dependiente del grado de adhesión entre el polipropileno y las microesferas. Mientras que los compuestos con baja adhesión interfacial se muestran poco resistentes y muy dúctiles, los compuestos con fuerte adhesión se muestran igual de resistentes o incluso más que el propio polipropileno puro, si bien el desarrollo de la plasticidad se ve fuertemente restringido, lo que provoca en este caso que su rotura se produzca de manera frágil.

Se ha estudiado la influencia de la velocidad de deformación en las propiedades mecánicas a tracción. Como se espera del carácter viscoelástico del polipropileno, tanto

la rigidez como la resistencia máxima se incrementan con la velocidad, mientras que la deformabilidad se reduce. La sensibilidad de la respuesta con la velocidad se muestra altamente dependiente de la composición de los materiales. Es destacable el efecto sinérgico que sobre la rigidez y resistencia a la tracción provoca la incorporación de PET y MAPP.

e) Sobre la tenacidad a la fractura

El comportamiento a la fractura de los compuestos, a baja velocidad de deformación, se muestra muy dependiente de la adhesión interfacial. Por este motivo se emplearon diferentes metodologías para su caracterización.

Los compuestos con adhesión interfacial media o alta muestran un patrón de fractura frágil a baja velocidad de deformación, aunque sólo aquellos con una elevada adhesión interfacial satisficieron los requisitos de la LEFM. Por su parte, a velocidad de impacto todos los compuestos estudiados muestran un patrón de fractura frágil, pudiéndose aplicar la LEFM. Siempre, los mayores valores de la tenacidad a la fractura se obtienen en los compuestos con MAPP y vidrio tratado con aminosilanos (Z-6020 y Z-6032).

Cuando la adhesión interfacial es pobre, a baja velocidad de deformación la propagación de la grieta se produce por desgarro dúctil (estable). La incorporación de PET en los compuestos resulta en la disminución de los valores críticos de la integral J .

Se ha podido verificar la aplicabilidad del método del Trabajo Esencial de Fractura a compuestos de polipropileno cargado con microesferas de vidrio con un bajo grado de adhesión en la interfase. Los valores del trabajo esencial de fractura mostraron una aceptable correlación con los valores críticos de la integral J . Se ha observado una dependencia de los parámetros de fractura con respecto al espesor, que debe atribuirse a una variación conjunta de la estructura y orientación cristalina.

PROPUESTAS PARA FUTUROS TRABAJOS

Como continuación a las investigaciones realizadas en esta tesis se propone:

- a) Optimizar el porcentaje de PET y MAPP añadido, con el objeto de evitar la presencia de fracciones remanentes de PET sin compatibilizar.
- b) Estudiar la viabilidad del empleo de PET reciclado para modificar el grado de adhesión de los compuestos.
- c) Aplicación de las variaciones en la composición en compuestos de polipropileno con fibra de vidrio o con otras cargas minerales con una naturaleza química superficial similar a la del vidrio.
- d) Empleo de otros polímeros polares para modificar la adhesión interfacial entre fases, como por ejemplo poliamidas o policarbonatos.
- e) Realización de ensayos de creep sobre los compuestos, para evaluar la variación de las propiedades mecánicas con el tiempo.
- f) Verificar la aplicación del Trabajo Esencial de Fractura en compuestos con fibra de vidrio y otras cargas minerales. Analizar asimismo la influencia del porcentaje de refuerzo añadido.

CAPÍTULO 7
BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFÍA

[**Addink 1967**] Addink EJ, Beintema J.

Polymer **2** (1961), 185-193. Citado por [Velasco 2001].

[**Alexander 1969**] Alexander LE.

X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science. 1969, Wiley-Interscience: New York.

[**Alonso 1997**] Alonso M, Velasco JI, de Saja JA.

Constrained crystallization and activity of filler in surface modified talc PP composites
European Polymer Journal **33** (1997), 255-262.

[**Amash 1997**] Amash A, Zugenmaier P.

Thermal and dynamic mechanical investigations on fiber-reinforced PP composites
Journal of Applied Polymer Science **35** (1997), 1143-1154.

[**Arencón 2001**] Arencón D, Velasco JI.

Tensile behaviour and fracture toughness of EPDM filled with untreated and silane-treated glass beads
Journal of Materials Science **36** (2001), 179-187.

[**Asp 1997**] Asp LE, Sjöngren BA, Berglund LA.

Prediction of failure initiation in polypropylene with glass beads
Polymer Composites **18** (1997), 9-15.

[ASTM 1969-a] American Society for Testing and Materials

Test for tensile properties of plastics

ASTM D-638. 1969, Philadelphia, USA.

[ASTM 1969-b] American Society for Testing and Materials

Recommended practice of design of molds for test specimens of plastic molding materials

ASTM D-647. 1969, Philadelphia, USA.

[ASTM 1981] American Society for Testing and Materials

Standard test method for J_{IC} , a measure of fracture toughness

ASTM E813-81. 1981, Philadelphia, USA.

[ASTM 1990] American Society for Testing and Materials

Standard test method for flow rates of thermoplastic by extrusion plastomer

ASTM D-1238. 1990, Philadelphia, USA.

[Avella 1987] Avella M, Martuscelli E, Sellitti C, Garagnani E.

Crystallization behaviour and mechanical properties of PP based composites

Journal of Materials Science **22** (1987), 3185-3193.

[Avrami 1939] Avrami M.

Journal of Chemical Physics **7** (1939), 1103. Citado por [Cowie 1993].

[Bajaj 1989] Bajaj P, Jha NK, Jha RK.

Effect of titanate coupling agents on mechanical properties of mica-filled polypropylene

Polymer Engineering and Science **29** (1989), 557-563.

[Basset 1984] Basset DC, Olley RH.

On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites

Polymer **25** (1984), 935-943.

[Bataille 1987] Bataille P, Boissé S, Schreiber HP.

Mechanical properties and permeability of PP and PET mixture

Polymer Engineering and Science **27** (1987), 622-626.

[Berglund 1995] Berglund LA, Ericson ML.

Glass mat reinforced polypropylene

Polypropylene. Structure, Blends and Composites, vol. 3. J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman & Hall: Cambridge, United Kingdom.

[Bettini 2000] Bettini SHP, Agnelli JAM.

Evaluation of methods used for analysing MAH grafted onto PP by reactive processing

Polymer Testing **19** (2000), 3-15.

[Bikiaris 2001] Bikiaris D, Matzinos P, Larena A, Flaris V, Panayiotou CJ.

Use of silane agents and poly(propylene-g-maleic anhydride) copolymer as adhesion promoters in glass fiber/polypropylene composites

Journal of Applied Polymer Science **81** (2001), 701-709.

[Bogoeva-Gaceva 2001] Bogoeva-Gaceva G, Janevski A, Mader E.

Nucleation activity of glass fibers towards iPP evaluated by differential scanning calorimetry and polarizing light microscopy

Polymer **42** (2001), 4409-4416.

[Broberg 1968] Broberg KB.

Critical review of some theories in fracture mechanics

International Journal of Fracture **4** (1968), 11-18.

[Broek 1987] Broek D.

Plane strain fracture toughness

Elementary Engineering Fracture Mechanics, 4th Edition, D. Broek, Editor. 1986, Martinus Nijhoff Publishers: Dordrecht, Netherlands.

[Brown 1966] Brown WF, Srawley JE.

Plane strain crack toughness of high strength metallic materials

ASTM STP 410. 1966, Philadelphia, USA.

[Casiraghi 1988] Casiragui T, Castiglioni G, Ronchetti T.

Fracture mechanics of polymers. Critical evaluation for linear elastic behaviour at high speed testing

Journal of Materials Science **23** (1988), 459-466.

[Champagne 1999] Champagne MF, Huneault MA, Roux C, Peyrel W.

Reactive compatibilization of polypropylene/poly ethylene terephthalate blends

Polymer Engineering and Science **38** (1999), 976-984.

[Chan 1994] Chan WYF, Williams JG.

Determination of the fracture toughness of polymeric films by the EWF method

Polymer **35** (1994), 1666-1672.

[Cheng 1995] Cheng SZD, Janimak JJ, Rodríguez J.

Crystalline structures of PP homopolymers and copolymers

Polypropylene: Structure, Blends and Composites, vol. 1, J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman & Hall: Cambridge, United Kingdom.

[Cheung 1997] Cheung MK, Chan D.

Mechanical and rheological properties of PET/PP blends

Polymer International **43** (1997), 281-287.

[Cho 1999] Cho K, Li F, Choi J.

Crystallization and melting behavior of PP and maleated-PP blends

Polymer **40** (1999), 1719-1729.

[Cook 1996] Cook M, Harper JF.

Influence of magnesium hydroxide morphology and surface coating on physical and mechanical properties of heterophasic polypropylene

Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications **25** (1996), 99-105.

[Cook 1998] Cook M, Harper JF.

The influence of Mg(OH)₂ morphology on the crystallinity and properties of filled PP

Advances in Polymer Technologies **17** (1998), 53-62.

[Cotterell 1982] Cotterell B, Lee E, Mai YW.

Mixed mode plane stress ductile fracture

International Journal of Fracture **20** (1982), 243-250.

[Cowie 1993] Cowie JMG.

The crystalline state

Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 2nd Ed. 1991, Blackie Academic and Professional: United Kingdom.

[Davies 1985] Davies LC, Sothorn GR, Hodd KA.

Pulverized fuel ash, its use as filler for polyolefins. Part 2: Coupling agents and a comparison with Ballotini

Plastics and Rubber Processing and Applications **5** (1985), 9-14.

[Dekkers 1985] Dekkers ME, Heikens D.

Stress analysis near the tip of a curvilinear interfacial crack between a rigid spherical inclusion and a polymer matrix

Journal of Materials Science **20** (1985), 3865-3872.

[Demjén 1997] Demjén Z, Pukánszky B.

Effect of surface coverage of silane treated CaCO₃ on the tensile properties of polypropylene composites

Polymer Composites **18** (1997), 741-747.

[Demjén 1999] Demjén Z, Pukánszky B, Nagy J.

Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene

Polymer **40** (1999), 1763-1773.

[Díez-Gutiérrez 1999] Díez-Gutiérrez S, Rodríguez-Pérez MA, de Saja JA, Velasco JI.

Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites

Polymer **40** (1999), 5345-5353.

[Dobrev-Velva 1993] Dobrev-Velva A, Gutzow I.

Activity of inorganic particles in the catalyzed nucleation of glass forming melts. II. Experimental

Journal of Non-Crystalline Solids **162** (1993), 13-25.

[Duvall 1994] Duvall J, Sellitti C, Myers C, Hiltner A, Baer E.

Interfacial effects produced by crystallization of polypropylene with polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers

Journal of Applied Polymer Science **52** (1994), 207-216.

[Elmendorp 1995] Elmendorp JJ, Schoolenberg GE.

Some wetting and adhesion phenomena in polypropylene composites

Polypropylene. Structure, Blends and Composites, vol. 3. J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman & Hall: Cambridge, United Kingdom.

[ESIS 1990] European Society for Integrity and Structure

A Linear-Elastic Fracture Mechanics (LEFM) standard for determining K_c and G_c for plastics.

Testing Protocol. March 1990.

[ESIS 2000] European Structural Integrity Society

A testing protocol for conducting J-crack growth resistance curve tests on plastics

ESIS Technical Committee 4, June 2000.

[ESIS 2001] European Structural Integrity Society

Testing Protocol for Essential Work of Fracture

ESIS Technical Committee 4, 2001

[Faulkner 1977] Faulkner DL, Schmidt LR.

Glass bead-filled polypropylene. Part I: Rheological and mechanical properties

Polymer Engineering and Science **17** (1977), 657-665.

[Fernando 1988] Fernando PL.

Fracture toughness of filled polypropylene copolymer systems

Polymer Engineering and Science **28** (1988), 806-814.

[Ferrer-Balas 2001] Ferrer-Balas D.

Aplicación del método del trabajo esencial de fractura al estudio de films de polipropileno y de copolímeros propileno-etileno en bloques

Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya, 2001.

[Foresta 2001] Foresta T, Piccarolo S, Goldbeck-Wood G.

Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates

Polymer **42** (2001), 1167-1176.

[Forman 1965] Forman RG.

Effect of plastic deformation on the strain energy release rate in a centrally notched plate subjected to uniaxial tension

ASME 1965.

[Fraser 1973] Fraser GV, Hendra PJ, Watson DS, Gall MJ, Willis HA, Cudby MEA.

The vibrational spectrum of polypropylene

Spectrochimica Acta **29A** (1973), 1525-1533.

[Fujiyama 1992] Fujiyama M.

Cristal orientation in injection mouldings of flaky filler-filled polypropylene

International Polymer Processing **8** (1992), 84-96.

[Galeski 1980] Galeski A, Kalinski R.

Polymeric modifier for filled polypropylene

Polypropylene: Structure, Blends and Composites, vol 1. J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman & Hall: Cambridge, United Kingdom.

[Gaylord 1983] Gaylord NG, Mishra MK.

Non-degradative reaction of maleic-anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides

Journal of Polymer Science Polymer Letter Edition **21** (1983), 23-30.

[García-Martínez 2001] García-Martínez JM, Laguna O, Areso S, Collar EP.

Polypropylene/mica composites modified by succinic anhydride-grafted atactic polypropylene: A thermal and mechanical study under dynamic conditions

Journal of Applied Polymer Science **81** (2001), 625-636.

[Gibson 1995] Gibson AG.

Processing and properties of reinforced polypropylenes

Polypropylene. Structure, Blends and Composites, vol. 3. J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman & Hall: Cambridge, United Kingdom.

[Goodier 1933] Goodier JN.

Concentration of stress around spherical and cylindrical inclusions and flaws

Journal of Applied Mechanics **55** (1933), 39-44. Citado por [Gordillo 2000].

[Gordillo 2000] Gordillo A.

Influencia de la inyección sobre el comportamiento mecánico de compuestos de PP

Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya, 2000.

[Grulke 1994] Grulke EA.

Polymer Process Engineering. 1994, PRT Prentice May: Englewood Cliffs, New Jersey.

[Heino 1997] Heino M, Kirjava J, Hietaoja P, Seppälä J.

Compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends with styrene-ethylene/buthylene-styrene (SEBS) block copolymers

Journal of Applied Polymer Science **65** (1997), 241-249.

[Hill 1952] Hill RH.

On discontinuous plastic states; with special reference to localized necking in thin sheets

Journal of Mechanics Physics and Solids **4** (1952), 19-30.

[Hoffman 1961] Hoffman JD, Lauritzen JD.

Crystallization of bulk polymers with chain folding: Theory of growth of lamellar spherulites

Journal of Research of the National Bureau of Standards **65A** (1960), 297-336.

[Hornsby 1995-a] Hornsby PR, Watson CL.

Interfacial modification of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide

Journal of Materials Science **30** (1995), 5347-5355.

[Hornsby 1995-b] Hornsby PR.

Preparation and mixture characterization of particulate-filled polymer compounds

Particulate Filled-Composites. R. Rother, Editor. 1995, Longman Group Limited.

[Ibadhon 1998] Ibadhon AO.

Fracture mechanics of polypropylene: Effect of molecular characteristics, crystallization conditions, and annealing on morphology and impact performance

Journal of Applied Polymer Science **69** (1998), 2657-2661.

[Irwin 1964] Irwin GR.

Applied Materials Research **3** (1964), 65. Citado por [Broek 1987].

[Irwin 1967] Irwin GR, Paris HC.

Fracture, an Advanced Treatise, vol. 3, p.13. H. Libowitz, Editor. 1971, Academic Press: New York, USA.

[Ishida 1985] Ishida H.

Structural gradient in the silane coupling agent layers and its influence on the mechanical and physical properties of composites

Molecular Characterization of Composite Interfaces. H. Ishida and G. Kumar, Editors. 1985, Plenum Press: New York, USA.

[Ishida 1988] Ishida H.

Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites. 1988, Elsevier: New York, USA.

[Jančář 1988] Jančář J, Kummer M, Kolařík J.

Interfacial adhesion and mechanical properties of maleated PP/CaCO₃ composites

Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites. H. Ishida, Editor. 1988, Elsevier: New York, USA.

[Jančář 1989] Jančář J.

Influence of filler particle shape on elastic moduli of PP/CaCO₃ and PP/Mg(OH)₂ composites

Journal of Materials Science **24** (1989), 3947-3955.

[Jančář 1990] Jančář J, Kučera J.

Influence of filler particle shape on elastic moduli of PP/CaCO₃ and PP/Mg(OH)₂ composites

Polymer Engineering and Science **30** (1990), 707-713.

[Jančář 1991] Jančář J.

Dynamic moduli of CaCO₃ and Mg(OH)₂ filled polypropylene

Journal of Materials Science **26** (1991), 4123-4129.

[Jančář 1992] Jančář J, Di Anselmo A, DiBenedetto AT.

The yield strength of particulate reinforced thermoplastic composites

Polymer Engineering and Science **32** (1992), 1394-1399.

[Jančář 1993] Jančář J, DiBenedetto AT, DiAnselmo A.

Effect of adhesion on the fracture toughness of calcium carbonate-filled polypropylene

Polymer Engineering and Science **33** (1993), 559-563.

[Jančář 1994] Jančář J, DiBenedetto AT.

The mechanical properties of ternary composites of PP with inorganic fillers and elastomer inclusions

Journal of Materials Science **29** (1994), 4651-4658.

[Kalthoff 1987] Kalthoff JF.

International Journal of Fracture **27** (1987), 277-298. Citado por [Gordillo 2000].

[Karger-Kocsis 1995-a] Karger-Kocsis J.

Microstructural aspects of fracture in polypropylene and in its filled, chopped fiber and fiber mat reinforced composites

Polypropylene. Structure, Blends and Composites, vol. 3. J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman & Hall: Cambridge, United Kingdom.

[Karger-Kocsis 1995-b] Karger-Kocsis J, Shang PP.

A modulated DSC study on the strain-induced beta-alfa transformation in a β -form i-PP

Journal of Thermal Analysis **51** (1998), 237-244.

[Karger-Kocsis 1997-a] Karger-Kocsis J, Varga J, Ehrenstein GW.

Comparison of the fracture and failure behavior of injection-molded α and β -polypropylene in high-speed three-point bending tests

Journal of Applied Polymer Science **64** (1997), 2057-2066.

[Karger-Kocsis 1997-b] Karger-Kocsis J, Czigány T, Moskala T.

Thickness dependence of work of fracture parameters of an amorphous copolyester

Polymer **38** (1997), 4587-4593.

[Karger-Kocsis 1998] Karger-Kocsis J, Czigány T, Moskala T.

Deformation rate dependence of the essential and non-essential work of fracture parameters in an amorphous copolyester

Polymer **39** (1998), 3939-3944.

[Kerner 1956] Kerner EH.

Proceedings of Physical Society (B) **69** (1956), 802-808. Citado por [Nielsen 1970].

[Khare 1996] Khare A, Mitra A, Radhakrishnan S.

Effect of CaCO₃ on the crystallization behaviour of polypropylene

Journal of Materials Science **31** (1996), 5691-5695.

[Kinloch 1983] Kinloch AJ, Young RJ.

Fracture Behaviour of Polymers. 1983, Applied Science Publishers Limited: London.

[Kolařík 1990] Kolařík J, Lednický F, Pukánszky B.

Ternary composites PP/elastomer/filler: Effect of a block ethylene-propylene elastomer

Polymer Composites **2** (1990), 271-289.

[Kolařík 1992] Kolařík J, Jančář J.

Ternary composites of polypropylene/elastomer/CaCO₃: Effect of functionalized components on phase structure and mechanical properties

Polymer **33** (1992), 4961-4967.

[Laguna 1988] Laguna O, Vigo PJ, Taranco J, Oteo JL, Collar EP.

Reacciones de polipropileno fundido con anhídrido maleico: estudio y diferenciación de mezclas físicas y cadenas funcionalizadas. Morfología

Revista de Plásticos Modernos **390** (1988), 878-892.

[Lauritzen 1960] Lauritzen JI, Hoffman JD

Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solutions

Journal of Research of the National Bureau of Standards **64A** (1960), 73-102.

[Lepers 1997] Lepers JC, Favis BD, Tabar RJ.

The relative role of coalescence and interfacial tension in controlling dispersed phase size reduction during the compatibilization of PET/PP blends

Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **35** (1997), 2271-2280.

[Levita 1989] Levita G, Marchetti A, Larezzi A.

Fracture of ultrafine calcium-carbonate polypropylene composites

Polymer Composites **10** (1989), 39-43.

[Lewis 1970] Lewis TB, Nielsen LE.

Journal of Applied Polymer Science **14** (1970), 1449. Citado por [Nielsen 1994].

[Liang 1998] Liang JZ, Li RKY.

Mechanical properties and morphology of glass-bead filled composites

Polymer Composites **19** (1998), 698-703.

[Liang 1999] Liang JZ, Li RKY.

Brittle-ductile transition in polypropylene filled with glass beads

Polymer **40** (1999), 3191-3195.

[Liang 2000-a] Liang JZ, Li RKY.

Effect of filler content and surface treatment on the tensile properties of glass-bead-filled PP composites

Polymer International **49** (2000), 170-174.

[Liang 2000-b] Liang JZ, Li RKY, Tjong SC.

Effects of glass bead size and content on the viscoelasticity of filled PP composites

Polymer Testing **19** (2000), 213-220.

[Liang 2001] Liang JZ, Li RKY.

Measurement of dispersion of glass beads in PP matrix

Journal of Reinforced Plastics and Composites **20** (2001), 630-638.

[Liau 1995-a] Liauw CM, Hurst SJ, Lees GC, Rothern RN, Dobson DC.

Filler surface treatments for particulate mineral/thermoplastic composites

Progress in Rubber and Plastic Technologies **11** (1995), 137-153.

[Liau 1995-b] Liauw CM, Lees GC, Hurst SJ, Rothern RN, Dobson DC.

The effect of filler surface modification on the mechanical properties of aluminium hydroxide filled polypropylene

Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications **24** (1995), 249-260.

[Liu 1997] Liu Y, Truss RW.

Study of tensile yielding of isotactical polypropylene

Journal of Polymer Science **32** (1994), 2037-2047.

- [López-Manchado 1999]** López-Manchado MA, Arroyo M.
Crystallization kinetics of polypropylene. Part 4: Effect of unmodified and azide-modified PET and PA short fibers
Polymer **40** (1999), 487-495.
- [Long 1996]** Long Y, Shanks RA.
PP/elastomer/filler hybrids: II. Morphologies and fracture
Journal of Applied Polymer Science **62** (1996), 639-646.
- [Lu 1992]** Lu S, Yan L, Zhu X, Qi Z.
Microdamage and interfacial adhesion in glass bead filled high-density polyethylene
Journal of Materials Science **27** (1992), 4633-4638.
- [Mai 1986]** Mai YW, Cotterell B.
On the essential work of ductile fracture in polymers
International Journal of Fracture **32** (1986), 105-125.
- [Mai 1987]** Mai YW, Cotterell B, Horlyck R.
The essential work of plane stress ductile fracture of linear polyethylenes
Polymer Engineering and Science **27** (1987), 804-809.
- [Mai 1993]** Mai YW.
On the plane-stress essential fracture work in plastic failure of ductile materials
International Journal of Mechanics Science **35** (1993), 995-1005.
- [Maier 1998]** Maier C, Calafut T.
Polypropylene. The Definitive User's Guide and Databook. 1998, Plastics Design Library: Norwich.
- [Maiti 1990]** Maiti SN, Mahapatro PK.
Crystallization of i-PP/CaCO₃ composites and its correlation with tensile properties
International Journal of Polymeric Materials **14** (1990), 205-222.
- [MasPOCH 1992]** MasPOCH MLl.
Estudio de la fractura de materials compuestos por una matriz de plástico y partículas elastoméricas
Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya, 1992.

[Maspoch 1999] Maspoch M.LI, Ferrer-Balas D, Gordillo A, Santana OO.

Effect of the specimen dimensions and the test speed on the fracture toughness of iPP by the essential work of fracture (EWF) method

Journal of Applied Polymer Science **73** (1999), 177-187.

[Maspoch 2000] Maspoch MLI, Hénault V, Ferrer-Balas D, Velasco JI, Santana OO.

Essential work of fracture on PET films: influence of the thickness and the orientation

Polymer Testing **19** (2000), 559-568.

[Maspoch 2002] Maspoch MLI, Gámez-Pérez J, Gordillo A, Sánchez-Soto M, Velasco JI.

Characterisation of injected EPBC plaques using the essential work of fracture method

Polymer **43** (2002), 4177-4183.

[McCrum 1967] McCrum E, Read BE, Williams G.

Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. 1968, Wiley Interscience: London.

[McGenity 1989] McGenity PM, Hooper JJ, Paynter CD, Riley AM, Nutbeem C, Elton NJ, Adams JM.

Nucleation and crystallization of PP by mineral fillers: relationship to impact strength

Polymer **33** (1992), 5215-5224.

[Menczel 1983] Menczel J, Varga J.

Influence of nucleating agents on crystallization of PP. 1. Talc as a nucleating agent

Journal of Thermal Analysis **28** (1983), 161-174.

[Mitsubishi 1985] Mitsubishi K, Kodama S, Kawasaki H.

Studies of polymers filled with particles. 4. Effect of void fraction on the tensile modulus of oriented PP filled with CaCO₃

Polymer Engineering and Science **25** (1985), 1069-1073.

[Moad 1999] Moad G.

The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion

Progress in Polymer Science **24** (1999), 81-142.

[Molnár 2000] Molnár S, Pukánszky B, Hammer CO, Maurer FHJ.

Impact fracture study of multicomponent polypropylene composites

Polymer **41** (2000), 1529-1539.

[**Moore 1996**] Moore EPJ.

Fabrication processes

Polypropylene Handbook , EPJ. Moore, Editor. 1996, Hanser: Munich..

[**Morhain 2001**] Morhain C.

Microestructura y propiedades mecánicas de compuestos de polipropileno con hidróxido de magnesio y de aluminio moldeados por inyección

Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya, 2001.

[**Mouzakis 1998**] Mouzakis DE, Gahleitner M, Karger-Kocsis J.

Fracture behaviour of PP/glass bead/elastomer composites by using the EWF method

Journal of Materials Science **33** (1998), 2551-2562.

[**Mucha 2000**] Mucha M, Marszałek J, Fidrych A.

Crystallization of isotactic polypropylene containing carbon black as a filler

Polymer **41** (2000), 4137-4142.

[**Murphy 1988**] Murphy MW, Thomas K, Bevis MJ.

Relationships between injection moulding conditions, micromorphology and impact properties of polypropylene. I: A typical commercial grade

Plastics and Rubber Processing and Applications **9** (1988), 3-16.

[**Nicolais 1971**] Nicolais L, Narkis M.

Stress-Strain behavior of SAN/glass bead composites in the glassy region

Polymer Engineering and Science **11** (1971), 194-199.

[**Nicolais 1973**] Nicolais L, Nicodemo L.

Strength of Particulate Composite

Polymer Engineering and Science **13** (1973), 469.

[**Nielsen 1970**] Nielsen LE.

Generalized equation for the elastic modulus of composite materials

Journal of Applied Physics **41** (1970), 4626-4627.

[Nielsen 1994] Nielsen LE, Landel RF.

Particulate-filled polymers

Mechanical Properties of Polymers and Composites, 2nd Edition. 1994, Marcel Dekker: USA.

[Noh 2001] Noh CH, Yoon BS, Suh MH, Lee SH.

Interfacial component of glass fiber in ternary composites of GF/PC/PP: effect of the preferential encapsulation of glass fiber

Polymer **42** (2001), 2695-2700.

[Noda 1996] Noda I, Dowrey AE, Marcott C.

Group frequency assignments for major IR bands observed in common synthetic polymers

Physical Properties of Polymers Handbook. E. Mark, Editor. 1996, American Institute of Physics: Woodbury, USA.

[Oksman 1998] Oksman K, Clemons C.

Mechanical properties of impact modified polypropylene-wood flour

Journal of Applied Polymer Science **67** (1998), 1503-1513.

[Orange 1999] Orange G.

Low rate fracture toughness of highly filled PP: Brittle to ductile behaviour

Fracture of Polymers, Composites and Adhesives. 1999, 2nd ESIS TC4 Conference on Polymers and Composites.

[Pang 2000] Pang YX, Jia DM, Hu HJ, Hourston DJ, Song M.

Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends

Polymer **41** (2000), 357-365.

[Papadopoulou 2000] Papadopoulou CP, Kalfoglou NK.

Comparison of compatibilizer effectiveness for poly (ethylene terephthalate)/polypropylene blends: their mechanical, thermal and morphology characterization

Polymer **41** (2000), 2543-2555.

[Paris 1979] Paris PC, Tada H, Zahoor A, Ernst H.

Instability of the tearing model of elastic-plastic crack growth

ASTM STP **668** (1979), 5-36.

[Phillips 1996] Phillips RA, Wolkowicz MD.

Structure and morphology

Polypropylene Handbook, EPJ Moore, Editor. 1996, Hanser: Munich.

[Plati 1975] Plati E, Williams JG.

The determination of the fracture parameters for polymers in impact

Polymer Engineering and Science **15** (1975), 470-477.

[Plueddeman 1982] Plueddeman E.

Silane Coupling Agents. 1982, Plenum Press: New York.

[Pukánszky 1989-a] Pukánszky B, Fekete E, Tudós F.

Surface tension and mechanical properties in polyolefin composites

Macromolecular Chemie, Macromolecular Symposium **28** (1989), 165-186.

[Pukánszky 1989-b] Pukánszky B, Tudós F, Jančár J, Kolařík J.

The possible mechanisms of polymer filler interaction in PP-CaCO₃ composites

Journal of Materials Science Letters **8** (1989), 1040-1042.

[Pukánszky 1990-a] Pukánszky B.

Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites

Composites **21** (1990), 255-262.

[Pukánszky 1990-b] Pukánszky B, Tudós F, Kolařík J, Lednický F.

Ternary composites of PP, elastomer and filler: Analysis of phase structure formation

Polymer Composites **11** (1990), 98-104.

[Pukánszky 1995-a] Pukánszky B.

Particulate filled polypropylene: structure and properties

Polypropylene Structure, Blends and Composites, vol 3. J. Karger Kocsis, Editor. 1995, Chapman & Hall: London, United Kingdom.

[Pukánszky 1995-b] Pukánszky B, Maurer FHJ.

Composition dependence of the fracture toughness of heterogeneous polymer systems

Polymer **36** (1995), 1617-1625.

[Pukánszky 1999] Pukánszky B, Demjén Z.

Silane treatment in polypropylene composites: Adsorption and coupling
Macromolecular Symposia **139** (1999), 93-105.

[Raj 1989] Raj RG, Kokta BV, Dembele F, Sanschagrín B.

Compounding of cellulose fiber with PP: Effect of fiber treatment dispersion in the polymer matrix
Journal of Applied Polymer Science **38** (1989), 1987-1996.

[Rice 1968] Rice JR.

A path independent integral and the approximate analysis of strain concentrations by notches and cracks
Journal of Applied Mechanics **35** (1968), 379-386.

[Riley 1990] Riley AM, Paynter CD, McGenity PM, Adams JM.

Plastics, Rubber Processing and Applications **14** (1990), 85-93. Citado por [Morhain 2001].

[Ritter 1971] Ritter J.

Sphere-filled plastic composites: theory, testing, applications
Applied Polymeric Symposium **15** (1971), 239-262.

[Rothon 1995] Rotheron RN, Hancock M.

General principles guiding selection and use of particulate materials
Particulate-Filled Polymer Composites, R. Rotheron, Editor. 1995, Longman.

[Rudin 1980] Rudin A, Loucks DA, Goldwasser JM.

Oriented monofilaments from blends of poly (ethylene terephthalate) and polypropylene
Polymer Engineering and Science **20** (1980), 741-746.

[Rybnikar 1989] Rybnikar F.

Orientation in composites of polypropylene and talc
Journal of Applied Polymer Science **38** (1989), 1479-1490.

[Saleemi 1990] Saleemi AS, Nairn JA.

The plain-strain EWF as a measure of the fracture toughness of ductile polymers
Polymer Engineering and Science **30** (1990), 211-218.

[Saujanya 2001] Saujanya C, Radhakrishnan S.

Structure development and properties of PET fibre filled PP composites

Polymer **42** (2001), 4537-4548.

[Schaefer 1993] Schaefer KU, Theisen A, Hess M, Kosfeld R.

Properties of the interphase in ternary polymer composites

Polymer Engineering and Science **33** (1993), 1009-1021.

[Schlumpf 1990] Schlumpf HP.

Modern aspects of fillers in polypropylene

10th International Macromolecule Symposium, September 1990, Interlaken, Switzerland.

[Schmidt 1977] Schmidt LR.

Glass bead-filled polypropylene. Part II: Mold-filling studies during injection molding

Polymer Engineering and Science **17** (1977), 666-670.

[Schreiber 1982] Schreiber HP, Werthmeier MR, Lamba M.

Surface interactions and some properties of filled polymers

Journal of Applied Polymer Science **27** (1982), 2269-2280.

[Seo 2000] Seo Y, Kim J, Kim KU, Kim, YC.

Study of the crystallization behaviors of PP and maleic anhydride grafted PP

Polymer **41** (2000), 2639-2646.

[Sjöngren 1997] Sjöngren BA, Berglund LA.

Failure mechanisms in polypropylene with glass beads

Polymer Composites **18** (1997), 1-8.

[Sovitec 1996] Sovitec Ibérica, S.A.

Microesferas de vidrio

Informe Técnico, 1996.

[Stamhuis 1984] Stamhuis JE.

Mechanical properties and morphology of polypropylene composites. Talc-filled, elastomer-modified polypropylene

Polymer Composites **5** (1984), 202-207.

[Stamhuis 1988] Stamhuis JE.

Mechanical properties and morphology of polypropylene composites. II. Effect of polar components in talc-filled polypropylene

Polymer Composites **9** (1988), 72-77.

[Stricker 1996] Stricker F, Mülhaupt R.

Compatibilized polypropylene hybrid composites: influence of elastomeric interlayers on mechanical properties and nucleation behaviour

High Performance Polymers **8** (1996), 97-108.

[Stricker 1997] Stricker F, Bruch M, Mülhaupt R.

Mechanical and thermal properties of syndiotactic polypropylene filled with glass beads and talcum

Polymer **38** (1997), 5347-5353.

[Stricker 1999] Stricker F, Maier RD, Bruch M, Thomann R, Mülhaupt R.

Influence of glass bead fillers on phase transitions of syndiotactic polypropylene

Polymer **40** (1999), 2077-2084.

[Sumpter 1973] Sumpter JDG, Turner CE.

Note on the application of J to elastic-plastic materials

International Journal of Fracture **9** (1973), 320-331.

[Tan 1990] Tan JK, Kitano T, Hatakeyama T.

Crystallization of carbon fibre reinforced polypropylene

Journal of Materials Science **25** (1990), 3380-3384.

[Thomason 1992] Thomason JL, Van Rooyen AA.

Transcrystallized interphase in thermoplastic composites. Part I: Influence of fibre type and crystallization temperature

Journal of Materials Science **27** (1992), 889-896.

[Timoshenko 1949] Timoshenko S.

Resistencia de Materiales. 1ª Parte. Teoría elemental y problemas. 1949, Espasa Calpe: Madrid.

- [**Trent 1983**] Trent JS, Scheinbeim JI, Couchman PR.
Ruthenium tetroxide staining of polymers for electron microscopy
Macromolecules **16** (1983), 589-598.
- [**Trotignon 1986**] Trotignon JP, Verdu J, De Boissard R, De Vallois A.
Polymer Composites, B.Sedláček, Editor. 1986, W. de Gruyter: Berlin.
- [**Tsui 2002**] Tsui CP, Tang CY, Lee TC.
Strain damage and fracture properties of glass bead filled polypropylene
Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers Adhesives and Composites. D.R. Moore, Pavan A, Williams JG Eds. 2002, Elsevier Science Ltd: Kidlington, United Kingdom.
- [**Turner-Jones 1964**] Turner-Jones A, Aizlewood JM, Beckett DR.
Makromolekular Chemie **75** (1964), 134. Citado por [Cook, 1998].
- [**Ulrich 1998**] Ulrich M, Caze C, Laroche P.
Morphological studies of glass-microbead-filled polyamide 6.6-polypropylene blends
Journal of Applied Polymer Science **67** (1998), 201-208.
- [**UNE 1976**] Una Norma Española (UNE)
Determinación del contenido en cenizas de materiales plásticos
UNE 53-090, 1976.
- [**Varga 1992**] Varga J.
Review: Supermolecular structure of isotactic polypropylene
Journal of Materials Science **27** (1992), 2557-2579.
- [**Velasco 1996**] Velasco JI, de Saja JA, Martínez AB.
Crystallization behaviour of polypropylene filled with surface-modified talc
Journal of Applied Polymer Science **61** (1996), 125-132.
- [**Velasco 1997**] Velasco JI, de Saja JA, Martínez AB.
Fracture behaviour of untreated and silane-treated talc-filled PP composites
Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures **20** (1997), 659-670.

[Velasco 1998] Velasco JI, Morhain C, Arencón D, Santana OO, Maspoch MLI.

Low-rate fracture behaviour of magnesium hydroxide filled polypropylene block copolymer

Polymer Bulletin **41** (1998), 615-622.

[Velasco 2001] Velasco JI, Morhain C, Martínez AB, Rodríguez-Pérez MA, de Saja JA.

Anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of poly(propylene) filled with platy magnesium hydroxide

Macromolecular Materials Engineering **286** (2001), 719-730.

[Velasco 2002] Velasco JI, Morhain C, Martínez AB, Rodríguez-Pérez MA, de Saja JA.

The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection molded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxide. Part 2. Thermal and dynamical properties

Polymer **43** (2002), 6813-6819.

[Vollenberg 1989] Vollenberg PHT, Heikens D.

Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers: I. Preliminary experiments

Polymer **30** (1989), 1656-1662.

[Vollenberg 1990] Vollenberg PHT, Heikens D.

The mechanical properties of chalk-filled polypropylene

Journal of Materials Science **25** (1990), 3089-3095.

[Vu-Kahn 1985] Vu-Kahn T, Sanschagrín B, Fisa B.

Fracture of mica-reinforced polypropylene: Mica concentration effect

Polymer Composites **6** (1985), 249-260.

[Vu-Kahn 1990] Vu-Kahn T, Fisa B.

Effects of fillers on fracture performance of thermoplastics: Strain energy criterion

Theoretical and Applied Fracture Mechanics **13** (1990), 11-19.

[Wah 2000] Wah CA, Choong LY, Neon GS.

Effects of titanate coupling agent on rheological behaviour, dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled polypropylene

European Polymer Journal **36** (2000), 789-801.

- [**Werner 1985**] Werner E, Janocha S, Hopper MJ, MacKenzie KJ.
Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 12. H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger,
G. Menges, Editors. 1985, Wiley-Interscience: New York.
- [**Witucki 1993**] Witucki GL.
A silane primer: Chemistry and applications of alkoxy silanes
Journal of Coating Technology **65** (1993), 57-60.
- [**Wong 1999**] Wong SC, Mai YW.
Essential fracture work of short fiber reinforced polymer blends
Polymer Engineering and Science **39** (1999), 356-364.
- [**Wu 1983**] Wu S.
Polymer Interface and Adhesion. 1983, Marcel Dekker: New York.
- [**Wu 1996**] Wu YW, Mai YW.
The essential work of fracture concept for toughness measurement of ductile polymers
Polymer Engineering and Science **30** (1996), 2275-2288.
- [**Wunderlich 1990**] Wunderlich B.
Thermal Analysis. 1990, Academic Press: USA.
- [**Xanthos 1988**] Xanthos M.
Interfacial agents for multiphase polymer systems: Recent advances
Polymer Engineering and Science **28** (1988), 1392-1400.
- [**Xanthos 1990**] Xanthos M, Young MW, Biesenberger JA.
PP/PET blends compatibilized through functionalization
Polymer Engineering and Science **30** (1990), 355-365.
- [**Xanthos 1992**] Xanthos M.
Reactive extrusion, Ed. M. Xanthos. 1992, Hanser: New York.
- [**Xavier 1990-a**] Xavier SF, Schultz JM, Friedrich K.
Fracture propagation in particulate filled polypropylene composites. Part 1: Influence of filler nature
Journal of Materials Science **25** (1990), 2411-2420.

[Xavier 1990-b] Xavier SF, Schultz JM, Friedrich K.

Fracture propagation in particulate-filled polypropylene composites. Part 2: Influence of mica concentration

Journal of Materials Science **25** (1990), 2421-2427.

[Xavier 1990-c] Xavier SF, Schultz JM, Friedrich K.

Fracture propagation in particulate filled polypropylene composites. Part 3: Influence of mica surface treatments

Journal of Materials Science **25** (1990), 2428-2432.

[Yoon 1998] Yoon KH, Lee HW, Park OO.

Properties of PET and maleic anhydride-grafted PP blends by reactive processing

Journal of Applied Polymer Science **70** (1998), 389-395.

[Yu 1990] Yu XD, Malinconico M, Martuscelli E.

Highly filled particulate composites enhancement of performances by using compound coupling agents

Journal of Materials Science **25** (1990), 3255-3261.

[Yue 1991] Yue CY, Cheung WL.

The morphology, character and strength of the interface in glass fibre-PP composites

Journal of Materials Science **26** (1991), 870-880.

[Zhuk 1993] Zhuk AV, Knunyants NN, Oshmyan VG, Topolkaraev VA, Berlin AA.

Debonding Microprocesses and Interfacial Strength in Particle-Filled Polymer Materials

Journal of Materials Science **28** (1993), 4595-4606.

ANEXO I

PUBLICACIONES INTERNACIONALES DERIVADAS DE ESTA TESIS**1. The effect of compatibilizing and coupling agents on the mechanical properties of glass bead filled PP/PET blends**

D. Arencón, M.Ll. MasPOCH, J.I. Velasco
Macromolecular Symposia, en revisión

ABSTRACT

PP/PET blends (95/5) filled with 50 % by weight of glass beads were prepared and studied at morphological and mechanical level, and compared with its analogous samples of glass bead-filled PP. The influence of a compatibilizing agent (maleic anhydride grafted polypropylene) and different silane coupling agents was analysed. It has been found that PET embeds glass bead surface independently on the silane coupling agent employed. Addition of MAPP in PP/PET blends led to tensile strength values similar to those of unfilled PP, but rupture takes place in a brittle manner.

2. The effect of PET addition into PP/glass microspheres composites. Part 1: Crystalline microstructure and dynamical-mechanical behaviour

D. Arencón, J.I. Velasco, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja
Polymer, enviado

ABSTRACT

The effect of poly (ethylene terephthalate) (PET) addition into glass bead filled polypropylene (PP) composites on the microstructure and dynamical-mechanical behaviour was analysed. Glass beads were surface-treated with different silane coupling agents, and also maleic-anhydride grafted polypropylene (MAPP) was added in some composites. Transmission electron microscopy, infrared spectroscopy and Raman spectroscopy displayed evidences of MAPP compatibilizing action in the PP/PET blend. Differential scanning calorimetry showed the nucleating effect exerted by PET, resulting in a decrease in the spherulitic size, whereas glass beads nucleated PP matrix in a moderate manner. Crystallinity slightly varied with composition. Wide angle X-ray diffraction allowed to determine the orientation of polypropylene b-axis, noticing a orientation homogenisation in presence of both PET and glass beads, while MAPP promoted orientation. Dynamical-mechanical thermal analysis did not show appreciable differences in the glass transition temperature of PP, but it was noticed the appearing of a relaxation called α' around 50-65 °C.

3. The effect of PET addition into PP/glass microspheres composites. Part 2: Morphology and tensile properties

D. Arencón , J.I. Velasco, M. Ardanuy, A.B. Martínez
Polymer, enviado

ABSTRACT

The effects of modifying the interfacial adhesion in glass bead filled polypropylene and polypropylene/poly (ethylene terephthalate) compounds on the tensile and fracture properties were observed. Glass beads were used as-received and/or surface-treated with different silane coupling agents. Maleic anhydride-grafted polypropylene was also added in some cases to the matrix composition. Three adhesion levels have been found by varying the matrix composition, which resulted in a wide range of tensile properties, from ductile materials with low tensile strength to brittle ones with high tensile strength. It has been found that PET embeds glass bead surface independently on the silane coupling agent employed.

4. The effect of PET addition into PP/glass microspheres composites. Part 3: Fracture behaviour

D. Arencón , J.I. Velasco, M. Sánchez-Soto, A. Gordillo
Polymer, enviado

ABSTRACT

Fracture behaviour of a series of glass bead filled PP and PP/PET compounds with different adhesion degrees between matrix and filler has been studied, through Linear-Elastic Fracture Mechanics and J-integral concept. At 1 mm/min, only composites with high adhesion degree fulfil LEFM requirements, whereas at 0.5 m/s, all the composites did. Results showed that composites containing glass beads treated with aminosilane and small amounts of poly (propylene-co-maleic anhydride) showed the higher values of fracture toughness. By other hand, n composites with low adhesion degree between matrix and filler, J critical values diminished with the presence of PET.

5. The effect of PET addition into PP/glass microspheres composites. Part 3: Application of the Essential Work of Fracture

D. Arencón , J.I. Velasco, O.O. Santana, M.Ll. MasPOCH
Polymer, enviado

Essential Work of Fracture (EWF) concept can be successfully applied to the characterization of polymeric sheets and thin ductile films. The applicability of this concept depends, between other aspects, on a high plasticity level is developed in front of the crack tip before its propagation. In the present work, several polypropylene (PP) and PP/poly (ethylene terephthalate) (PET) composites filled with untreated and silane-treated glass beads (1:1 by weight) have been prepared. Plaques of nominal thickness 1, 2 and 3 mm were injection-moulded, with the aim of checking the applicability of EWF concept in DDENT geometry to the fracture characterization of these materials with respect to the composition, particle surface treatment and sample thickness. The obtained results shows the applicability of EWF methodology to this kind of materials under certain conditions.