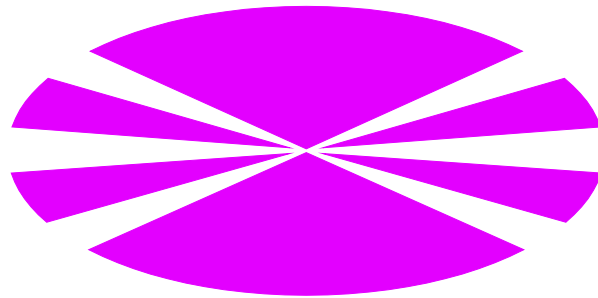


**UNIVERSIDADE DA CORUÑA
GRUPO DE POLÍMEROS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

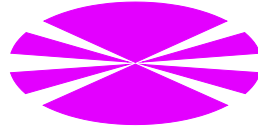


Fractura y mecanismos de deformación de un polipropileno reforzado con cenizas y modificado con un copolímero de bloque.

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad de A Coruña por:
Santiago García Pardo

Ferrol, Junio de 2011

**UNIVERSIDADE DA CORUÑA
GRUPO DE POLÍMEROS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**



Directores/as:
Dra. M^a José Abad López y Dr. Jesús Cano Malagón

Fractura y mecanismos de deformación de un polipropileno reforzado con cenizas y modificado con un copolímero de bloque.

Santiago García Pardo

Ferrol, Junio de 2011

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

D^a M^a José Abad López, Profesora Titular de Universidad en el área de Física Aplicada

y

D. Jesús Cano Malagón, Catedrático de Escuela Universitaria en el mismo área, pertenecientes ambos al Departamento de Física de la Universidade da Coruña,

AUTORIZAN:

A D. Santiago García Pardo a presentar la memoria titulada: “Fractura y mecanismos de deformación de un polipropileno reforzado con cenizas y modificado con un copolímero de bloque”, que ha realizado bajo nuestra dirección para optar al grado de Doctor por la Universidad de A Coruña.

Ferrol, 14 de Junio de 2011

Fdo.: Dra. M^a José Abad López
Departamento de Física
Universidad da A Coruña

Fdo.: Dr. Jesús Cano Malagón
Departamento de Física
Universidad de A Coruña

A Julia

A la memoria de Manuel Pardo y

María Babío

Deseo expresar mis agradecimientos a las siguientes personas que han contribuido de una forma u otra durante el desarrollo de este trabajo.

A mis directores de tesis Dr. Jesús Cano y Dra. M^a José Abad, a quienes les debo mi más sincero agradecimiento por su confianza, dedicación y apoyo profesional y personal para que todo esto fuera posible.

Al Dr. Luis Barral Losada, director del Grupo de Polímeros, por permitir integrarme en este excepcional grupo humano de personas que lo forman e introducirme en el mundo de los polímeros.

A la Dra. Celina Bernal por compartir sus conocimientos sobre la mecánica de la fractura, así como por su colaboración y ayuda, siempre que la he necesitado.

A todos y cada uno mis compañeros del Grupo de Polímeros que lo forman actualmente, y los que han pasado por él a lo largo de estos años, por sus ánimos y gratos recuerdos durante este proceso.

A Ángeles y Natalia, por su inestimable colaboración en las tareas de laboratorio.

A la actual Directora del Departamento de Física de la Universidad de A Coruña, Dra. Carmen Ramírez y al anterior Director, Dr. Eulogio Jiménez; por el apoyo prestado por el departamento estos años.

A D. Elías Bengoa y mis compañeros del Centro Galego do Plástico por su apoyo y ánimos durante este periodo.

A los miembros de la división de polímeros del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) por acogerme con tanto cariño durante mi estancia en Argentina.

Al Dr. Jon Aurrekoetxea y Asier Aguirregomezkorta por su colaboración para completar los ensayos durante mi breve estancia en Mondragon Unibertsitatea.

A D. Javier Viña, Director Corporativo de Industrias del Tablero, S.A. por ceder amablemente las cenizas objeto de este estudio.

A mis padres y a mis abuelos Manolo y Maruja, por el enorme esfuerzo y sacrificio que han realizado y sin el cual, no podría haber llegado hasta aquí.

A mi hermana Mayte por estar siempre que la necesito, así como al resto de los miembros de mi familia.

A mis amigos de Fene, por aguantar los avatares que suponen las vivencias de un trabajo como éste. A todos vosotros, gracias.

A Julia, por darle sentido a todo lo que sucede y por tantas otras cosas, por las que podría escribir durante tantos años como me ha llevado este trabajo.

No puedo terminar sin reiterar, otra vez, el agradecimiento por el apoyo y la amistad que me han brindado M^a José Abad y Jesús Cano.

RESUMEN

En esta memoria se presenta los resultados del estudio de la fractura y los mecanismos de deformación de materiales compuestos basados en polipropileno (PP), un copolímero olefínico de bloque (OBC) y cenizas provenientes de la combustión de biomasa forestal modificadas con un agente de acoplamiento tipo silano y procesados mediante técnicas de extrusión.

Se han caracterizado las propiedades mecánicas de los nuevos materiales estudiados mediante el análisis de su resistencia a tracción, impacto y dureza, relacionándolos con su morfología, observada por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las propiedades térmicas de los materiales compuestos y la matriz polimérica, han sido analizadas mediante análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y la temperatura de flexión bajo carga (HDT).

Se evaluaron los parámetros de fractura en condiciones de baja y moderada alta velocidad, así como, los mecanismos de deformación que intervienen durante el proceso de fractura para cada formulación de los nuevos materiales.

RESUMO

Nesta memoria, preséntase os resultados do estudio da fractura e deformación de compostos de polipropileno (PP), un copolímero olefínico en bloque (OBC) e cinzas, procedentes da queima de biomasa forestal, modificadas cun axente de acoplamento silano e procesadas por técnicas de extrusión.

Caracterizáronse as propiedades mecánicas dos novos materiais mediante a súa resistencia á tracción, ó impacto e a morfoloxía asociada obtida por microscopia electrónica de varrido (SEM).

As propiedades térmicas dos novos materiais compostos e a matriz polimérica, foron estudados por calorimetría diferencial de varrido (DSC), análise termogravimétrico (TGA) e a súa temperatura de flexión baixo carga (HDT).

Foron avaliados os parámetros de fractura en baixa e moderada velocidade.

Determináronse tamén os mecanismos de deformación implicados no proceso de fractura de cada formulación dos novos materiais compostos.

ABSTRACT

In this work, the fracture and failure behaviour of environmentally friendly composites based on polypropylene (PP), an olefin block copolymer (OBC) and ash, from wood combustion, modified with a silane coupling agent were investigated.

The mechanical properties of new composites have been characterized by analyzing their tensile properties, impact toughness and associated morphology by scanning electron microscopy (SEM).

The thermal properties of the new materials and the polymer matrix were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and measuring their heat deflection temperature (HDT).

The fracture parameters were determined at low and moderately high speed. The role of deformation mechanisms, involved during the process of fracture, was investigated by SEM and optical microscopy.

ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.....	25
1.1. Introducción a los materiales compuestos de matriz polimérica.....	25
1.1.1. Materiales compuestos de polipropileno con cargas esféricas.....	28
1.1.2. Materiales compuestos de polipropileno con cargas no esféricas y/o fibras.....	31
1.1.3. Las cenizas como relleno en materiales compuestos.....	33
1.2. La mecánica de la fractura aplicada a los materiales compuestos de matriz polimérica.....	36
2. OBJETIVOS.....	38
3. BIBLIOGRAFÍA.....	42

Capítulo 2. MARCO TEÓRICO SOBRE LA FRACTURA Y LOS MECANISMOS DE DEFORMACIÓN

1. INTRODUCCIÓN A LA MECÁNICA DE LA FRACTURA LINEAL ELÁSTICA (LEFM).....	53
2. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE FRACTURA EN PROBETAS SENB.....	61
3. MECANISMOS DE DEFORMACIÓN Y FRACTURA.....	66
3.1. Fluencia por corte.....	67
3.2. Crazing.....	68
3.3. Deformación por partícula elastomérica.....	71
3.4. Crazing múltiple. Las bandas de corte múltiple y el enromamiento por cizalla.....	72
3.5. Cavitación.....	74
3.6. El despegue de partículas o “debonding”.....	76
4. BIBLIOGRAFÍA.....	79

Capítulo 3. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1. MATERIALES.....	85
1.1. Polipropileno (PP)	85
1.2. Copolímeros Olefinicos de Bloque (OBC)	88
1.3. Cenizas obtenidas de biomasa forestal.....	92
1.4. Agente de acoplamiento tipo silano.....	96
1.5. Ayudante de procesado.....	100
2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.....	103
2.1. Extrusión y parámetros de extrusión.....	104
2.2. Preparación de las placas mediante moldeo por compresión.....	109
2.3. Obtención de distintos tipos de probetas.	111
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO.....	113
3.1. Medida del índice de fluidez (MFI).	113
3.2. Medida de la densidad de los compuestos mediante balanza hidrostática.....	118
3.3. Caracterización térmica.	121
3.3.1. Estudio de propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)	121
3.3.2. Estudio de propiedades térmicas mediante balanza termogravimétrica (TGA)	123
3.3.3. Temperatura de flexión bajo carga (HDT).	125
3.4. Caracterización mecánica mediante máquina universal de ensayos.....	126
3.4.1. Ensayos de tracción.....	127
3.4.2. Ensayo de fractura cuasiestática o a baja velocidad.....	129
3.5. Caracterización mecánica mediante el equipo de impacto instrumentado de caída de dardo.	130
3.5.1. Ensayo de caída de dardo.....	132

3.5.2. Ensayo de fractura en impacto.....	132
3.6. Análisis morfológico y de los mecanismos de deformación.....	133
3.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	133
3.6.2. Microscopía óptica (OM).....	135
3.7. Determinación de la dureza Shore de los compuestos.....	135
4. BIBLIOGRAFÍA.....	138

Capítulo 4. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y MORFOLÓGICA

1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y MORFOLÓGICA EN ENSAYOS A BAJA VELOCIDAD.	147
1.1. Ensayos de tracción.	147
1.2. Morfología obtenida a baja velocidad.....	157
2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y MORFOLÓGICA EN ENSAYOS A ALTA VELOCIDAD.	162
2.1. Ensayo de caída de dardo.	162
2.2. Morfología obtenida a alta velocidad.....	167
3. DETERMINACIÓN DE LA DUREZA SHORE D.....	176
4. BIBLIOGRAFÍA	178

Capítulo 5. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

1. PROPIEDADES TÉRMICAS OBTENIDAS MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	187
1.1. Comportamiento térmico durante la etapa de enfriamiento. Cristalización dinámica.....	188
1.2. Comportamiento de fusión después de la cristalización dinámica.....	194

2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	201
3. TEMPERATURA DE FLEXIÓN BAJO CARGA (HDT).	211
4. BIBLIOGRAFÍA.....	213

Capítulo 6. COMPORTAMIENTO EN FRACTURA. MECANISMOS DE DEFORMACIÓN Y AUMENTO DE LA TENACIDAD

1. COMPORTAMIENTO EN ENSAYOS A BAJA VELOCIDAD.	221
1.1. Ensayos de fractura cuasi-estática.....	221
1.2. Morfología obtenida a baja velocidad.	229
1.2.1. Análisis de la superficie de fractura mediante SEM.	229
1.2.2. Mecanismos de deformación observados mediante SEM.....	235
1.2.3. Mecanismos de deformación observados mediante microscopía óptica.	240
2. COMPORTAMIENTO EN ENSAYOS A ALTA VELOCIDAD.	245
2.1. Ensayos de fractura en impacto.	245
2.2. Morfología obtenida a alta velocidad.	250
2.2.1. Análisis de la superficie de fractura y estudio de los mecanismos de aumento de la tenacidad mediante SEM.	251
3. BIBLIOGRAFÍA.....	259

Capítulo 7. CONCLUSIONES

Conclusiones.....	265
-------------------	-----

Capítulo 1:
Introducción

ÍNDICE

1. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.....	25
1.1. Introducción a los materiales compuestos de matriz polimérica.....	25
1.1.1. Materiales compuestos de polipropileno con cargas esféricas.....	28
1.1.2. Materiales compuestos de polipropileno con cargas no esféricas y/o fibras.....	31
1.1.3. Las cenizas como relleno en materiales compuestos	33
1.2. La mecánica de la fractura aplicada a los materiales compuestos de matriz polimérica.....	36
2. OBJETIVOS.....	38
3. BIBLIOGRAFÍA.....	42

1. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.

1.1. Introducción a los materiales compuestos de matriz polimérica.

Los polímeros con partículas de relleno son ampliamente usados, y en grandes cantidades en un amplio abanico de aplicaciones industriales. Debido a ello, los materiales compuestos se han convertido en un objetivo de enorme interés tanto a nivel científico como tecnológico en cada uno de los materiales que componen el grupo de materiales compuestos.

Los rellenos aumentan la tenacidad y las temperaturas de flexión bajo carga, mejoran la estabilidad dimensional y sirven para mejorar o modificar el aspecto de los materiales plásticos [Pukánszky B. 1995-1999, Ferrigno T.H. 1987]. Además la introducción de rellenos en polímeros provoca la aparición de nuevas propiedades funcionales que la matriz de polímero no suele presentar. Como ejemplo tenemos los retardantes de llama. [Bertelli G ,1989]

Las propiedades finales de los materiales compuestos con rellenos particulados vienen determinadas por las propiedades de sus componentes, el tamaño de las partículas y la distribución de tamaños, su composición, su estructura, geometría, la interacción, la existencia o no de un tratamiento superficial y por el nivel de dispersión y orientación dentro de la matriz entre las diferentes fases que la conforman [Pukánsky B. 1995, Mózczó J. 2008].

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos suelen ser una de las áreas de mayor interés de estudio y dentro de ellas, el estudio de la resistencia a



fractura. La caracterización de la resistencia mecánica de estos nuevos materiales cobran vital importancia para el diseño y las aplicaciones finales de los nuevos materiales compuestos [Nielsen L.E 1993, Ishida H. 1988].

Debido a la complejidad de los sistemas con materiales compuestos o materiales compuestos y las dificultades inherentes a su heterogeneidad, las diferentes teorías de la mecánica de la fractura, originalmente pensadas muchas de ellas para del estudio de la metalografía, se están revisando y desarrollando para estos materiales [Irwin G.R.1957, Atkins A.G 1985].

Tanto este trabajo, como muchos otros estudios se centran actualmente en la determinación de la resistencia a fractura de materiales compuestos con polipropileno como matriz termoplástica. La selección del polipropileno como matriz termoplástica se debe a su excelente ratio de propiedades frente al coste. Es un material que permite trabajar en muy distintas condiciones de procesado y que es reciclable, con multitud de aplicaciones comerciales; un aspecto determinante para eleccionarlo con rellenos de bajo impacto ambiental o reprocesables. De ahí que su uso industrial sea muy frecuente, tal como se refleja en la Figura 1.1.

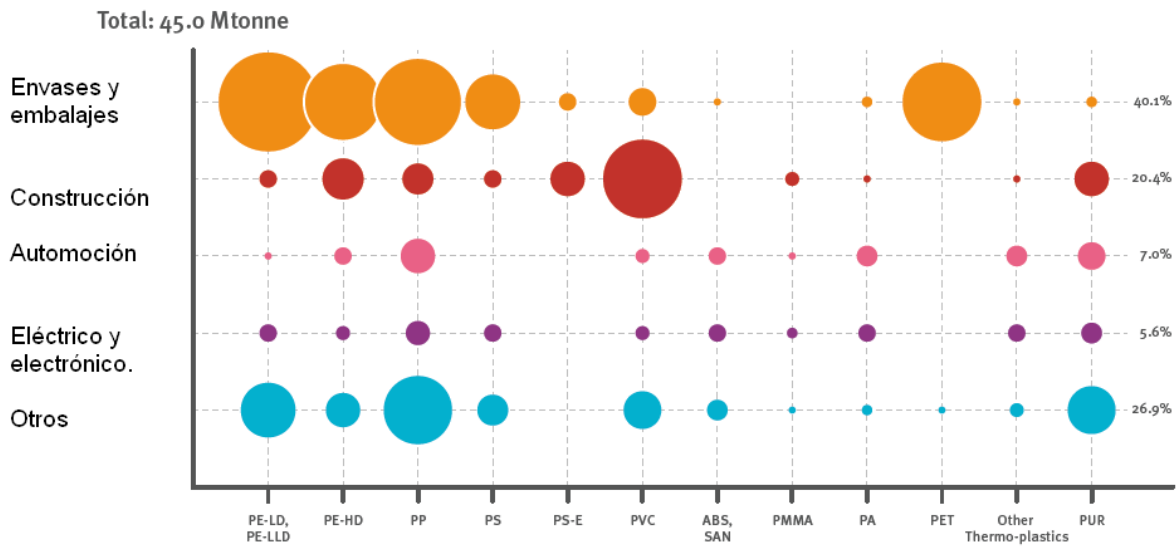
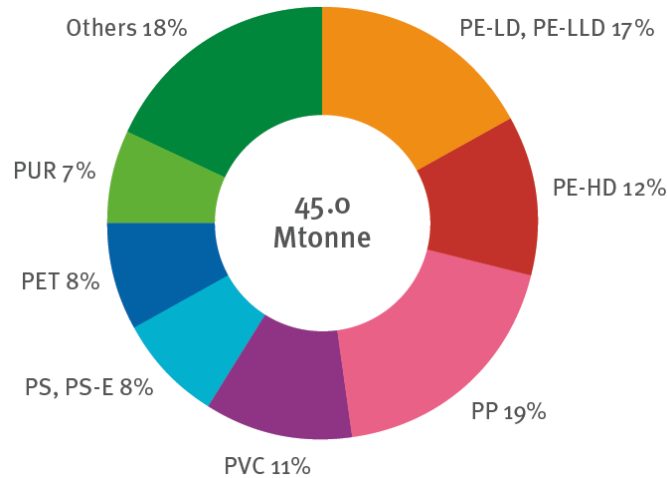


Figura 1.1. Datos de consumo y sectores de los termoplásticos más comunes en Europa durante 2009. Fuente: Grupo de Estudios de Mercado de PlasticsEurope [PEMRG 2010]

El coste del relleno empleado cobra cada vez mayor importancia, como una forma de abaratar el coste de la materia prima, por ello se seleccionan ciertos rellenos como las cenizas, serrines o fibras vegetales que se introducen cada vez más frente a otros rellenos de mayor coste. Sin embargo, la introducción de rellenos en



matrices de polipropileno está marcada por una pobre adhesión en la interfase matriz-partícula que provoca aumento en la rigidez y fragilidad del compuesto. Estos efectos, en parte, son debidos a la apolaridad de la matriz de polipropileno frente a los rellenos inorgánicos o con grupos funcionales polares. Para evitar estos efectos y establecer un correcto balance de las propiedades mecánicas, se estudia el empleo de reactivos que mejoren las interfases (compatibilizantes, agentes de acoplamiento, polímeros reactivos...) y el empleo de fases elastoméricas.

Los materiales compuestos de base polipropileno se han convertido en materiales con un balance de propiedades mecánicas muy satisfactorio para muchas aplicaciones, tales como el sector automovilístico, la industria manufacturera,.... Una cuidada selección del relleno y su contenido, así como su procesado; nos permite emplear el polipropileno como un material muy competitivo en términos de resistencia a la fractura.

A continuación se realizará un breve repaso a algunos de los rellenos empleados en materiales compuestos con matriz de polipropileno en diversos estudios o trabajos.

1.1.1. Materiales compuestos de polipropileno con cargas esféricas.

Frecuentemente se han utilizado como cargas esféricas en matrices de PP el carbonato cálcico y las microesferas de vidrio.

El carbonato de calcio o cálcico, CaCO_3 , ha sido uno de los rellenos minerales más empleados en multitud de estudios por características específicas como su disponibilidad industrial, diversidad de tamaños de partícula y pureza. Es también uno de los rellenos más baratos.

Algunos autores han reportado que el carbonato cálcico mejora las propiedades mecánicas de sus compuestos y permite su modificación en superficie. La adición de CaCO_3 provoca cambios en la resistencia a fractura de los materiales compuestos a bajas velocidades, convirtiendo sistemas con fractura frágil propia del polímero o matriz en compuestos con fracturas dúctiles [Li D.1994]. También se han observado mejorías en la resistencia a fractura a altas velocidades de deformación [Pukánszky B. 1995].

Tal como se preveía, el tamaño de partícula es un parámetro fundamental en la configuración de las propiedades finales de los materiales compuestos, en donde algunos estudios han reportado [Thio Y.S. 2002, Yang K. 2006] que las partículas de CaCO_3 más pequeñas (con diámetros menores a $0,7 \mu\text{m}$) incrementan la resistencia a impacto de matrices de polipropileno. Esa mejoría también se ha encontrado cuando se incorpora un tratamiento superficial a las partículas, en concreto con ácido esteárico [Demjén Zoltán 1997] o se utiliza un polipropileno injertado con anhídrido maleico (MAPP) como compatibilizante [Gong G. 2004-2006].

Bartczak Z. y coautores reportaron que la incorporación de partículas de CaCO_3 permiten mejorar el comportamiento en impacto de matrices de polietileno de alta densidad y además estimaron que el aumento de la tenacidad obtenido mediante



partículas de carbonato cálcico es similar al aumento de tenacidad obtenido mediante partículas de caucho con cantidades equivalentes [Bartczak Z. 1999].

Las microesferas de vidrio (SiO_2) usadas como aditivos en polímeros, se emplean en adhesivos, materiales termoestables, polímeros ingenieriles, pinturas, recubrimientos, masillas y en materiales de construcción. En el mercado actual, se ofrecen en gran variedad de estructuras, densidad, colores y tamaños, y presentan una buena opción en el desarrollo de nuevos materiales ya que son compatibles con prácticamente todos los tipos de polímeros. Permiten alcanzar ventajas funcionales en los productos finales, incluyendo características de flujo mejoradas, reducción de peso y mayor rendimiento de la resina base. También existen grados de microesferas tratadas con silanos, que mejoran la adhesión entre las esferas y el polímero, logrando mejores propiedades en los productos finales. Las microesferas de vidrio huecas son ideales para el empleo en materiales de construcción cuando se requieren sistemas con menor densidad y mejor resistencia de carga. Otros autores [Liang J.Z. 1998,1999, 2000, 2007] han realizado exhaustivos estudios sobre las microesferas de vidrio en matriz de polipropileno, encontrando un incremento en la resistencia a impacto, correlacionado con el mecanismo de deformación mediante la formación de “crazes” o cavidades. De esta forma la superficie de las partículas de vidrio actúa de concentrador de esfuerzo (tensión o “stress”) y aumenta el área de superficie que es capaz de absorber la energía de impacto y fractura. Estos valores incluso aumentan realizando un tratamiento de superficie con agente de acoplamiento tipo silano y, al igual que sucede con otras partículas rígidas esféricas, con las

partículas más pequeñas se producen el aumento de propiedades más significativo.

1.1.2. Materiales compuestos de polipropileno con cargas no esféricas y/o fibras.

El talco (silicatos de hidróxido de magnesio), un relleno de geometría laminar, se utiliza con frecuencia para mejorar la rigidez de los polipropilenos. En la bibliografía se encuentran estudios del comportamiento en fractura de materiales compuestos de polipropileno rellenos con talco con/sin tratamiento de silanos a bajas y altas velocidades de deformación. [Velasco J.I. 1995,1997] Hasta concentraciones al 20% en peso, han sido capaces de mejorar los parámetros de fractura, en condiciones de alta velocidad e independientemente del tratamiento de silano empleado. Sin embargo, a bajas velocidades es diferente, los materiales compuestos poseen un comportamiento dúctil y el tratamiento de partículas de talco con el agente de acoplamiento tipo silano empeora las propiedades frente a los materiales compuestos de talco sin tratamiento.

El hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) se emplea a menudo en matrices de polipropileno como un agente retardante a la llama, adicionándolo en cantidades importantes, hasta 60-70% en peso total del material compuesto. En la bibliografía se encuentran trabajos que tratan de mejorar las propiedades mecánicas de fractura mejorando la interfase partícula/matriz con tratamientos con ácidos grasos, silanos o titanatos [Qiu Y. 2002, Shen H. 2009].



Muchos trabajos de investigación están centrados en comprender el comportamiento de los materiales compuestos reforzados con fibras cortas (fibras con una relación L/D entorno a 100). A menudo el objetivo de estos trabajos es explicar las teorías que justifiquen sus propiedades mecánicas y su morfología [Lauke B. 1983-1990]. Pueden encontrarse en la literatura científica diversas referencias que se centran en materiales compuestos que contienen fibras naturales y polipropileno como matriz termoplástica [Albano C. 1999, Rozman H.D. 2000, Fung K.L. 2002-2003]. En estos estudios, se analiza la influencia del relleno en las propiedades mecánicas y la morfología de los materiales compuestos, así como las mejores técnicas y parámetros para su y transformación procesado.

Los materiales compuestos de fibra corta de madera o serrín (WPC) han experimentado un importante aumento en su producción industrial e implantación comercial [Bouza R. 2009]. Actualmente, el volumen de producción de productos plásticos que contienen madera y fibras aumenta en todo el mundo [Bledzki A.K. 2005]. Los WPC están muy presentes en el mercado americano, especialmente en la construcción. Aunque en los últimos años también se está produciendo un crecimiento importante en Europa en la producción de perfiles, tubos, piezas de robots o para aplicaciones en el sector del mueble, siendo este crecimiento especialmente relevante en productos para la construcción y aplicaciones para el interior del automóvil [Jacob A. 2006, Bledzki A.K.2006].

Con otras fibras cortas, como las de vidrio e incluso de celulosa se han reportado aumentos en la resistencia a fractura de los materiales, midiendo un incremento en el factor de intensidad de tensiones y la tasa de liberación crítica de energía,

como consecuencia de la correlación entre la microestructura y la resistencia a la fractura planteada en el modelo de eficiencia microestructural de Friedrich [Friedrich K. 1985].

1.1.3. Las cenizas como relleno en materiales compuestos.

Las cenizas (“ash”) y las cenizas volátiles (“fly ash”) se han convertido en una alternativa interesante como refuerzo de materiales poliméricos debido a su bajo coste, así como, por ser un material medioambientalmente más amistoso que otros rellenos minerales. Las cenizas son residuos sólidos industriales producidos normalmente durante la combustión del carbón y otros combustibles fósiles, las cuáles generan un alto nivel de contaminación.

Uno de los principales retos de la industria actual es obtener nuevos materiales poliméricos y sus materiales compuestos asociados con mejores propiedades y procesabilidad al menor coste posible. En este marco, las cenizas están ganando terreno como material de relleno debido a su bajo coste, además de las ventajas medioambientales que suponen su aprovechamiento al reutilizar un residuo industrial [Hwang J.Y., Kruger R.A. 1999]. Además, la reutilización de residuos o desechos industriales se ha convertido en un objetivo primordial de la investigación y desarrollo en las industrias que necesitan una manera de emplear sus residuos industriales como subproductos en altas capacidades productivas. La elaboración de compuestos en donde se emplean como relleno, es una forma de dar salida a grandes cantidades de estos residuos.



La composición de las cenizas suele presentar una composición química similar, en donde tiene presencia un alto contenido de óxido sílice (SiO_2) y otras especies como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO , K_2O ,...La presencia de los óxidos que contienen les confiere altos valores de módulo y resistencia mecánica.

La fuente principal de obtención de dichas cenizas ha sido, en la mayoría de los trabajos realizados, cenizas provenientes de la combustión del carbón; normalmente en plantas térmicas de generación de energía eléctrica [Nath D.C.D. 2009-2010]. El estudio de las propiedades de los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con cenizas han dado lugar a distintas publicaciones científicas en los últimos años [Bose S. 2004, Chand N. 1999-2000, Kruger R.A. 1999, Siriwardena S. 2001-2003, Wang M. 2004, Ismail H. 2002, Pionteck J. 2005].

En este trabajo de investigación se emplean cenizas volátiles con una composición química determinada [Wang M. 2004, Bose S. 2004].

Además se ha convertido en una estrategia generalizada el intentar emplear partículas lo más esféricas y pequeñas posibles, con dimensiones propias de nanopartículas, tal como han estudiado Hashmi y coautores [Hashmi S.A.R. 2008]. Otros autores refinan más el empleo del tipo de cenizas empleando solo la fracción de partículas huecas de tamaño más pequeño (cenoesferas), que aligeran el peso final del compuesto [Raask E. 1968, Matsunaga T. 2002, Deepthi M.V. 2010]. Más recientemente, han aparecido trabajos usando dos o más rellenos, incluyendo las cenizas como uno de ellos [Parvaiz M. 2010]. La mayoría de los trabajos reportados, han centrado sus esfuerzos en el empleo de cenizas como

rellenos en matrices poliméricas termoestables tipo poliéster [Stocchi A. 2011, Stefani P. 2006, Ray D. 2006, 2007, 2008] o con termoplásticos con diferentes tipos de cenizas volátiles provenientes de la combustión del carbón [Chand N. 1999, 2000a, 2000b 2000c, Chaudhary D.S. 2004a, 2004b] o las cenizas cuyo origen está en la combustión de residuos vegetales, como la cascarilla de arroz [Stefani P. 2005 y 2006]. También se han encontrado algunos estudios de cenizas sobre matrices elastoméricas como el caucho de estireno-butadieno (SBR) [Kruger R.A. 1999].

Sin embargo, el empleo de rellenos que representan pequeñas fracciones del total de residuos de cenizas, generan nuevos residuos y necesitan de procesos industriales de separación multietapa, que encarecen el valor de la ceniza o del compuesto final.

Los diferentes estudios realizados muestran que existe una pobre interacción y adhesión interfacial entre el polímero y las cenizas. Para mejorar dicha interacción y obtener compuestos con mejores propiedades, se utilizan aditivos sobre la matriz o sobre la partícula de ceniza. Un ejemplo de ello son los agentes de acoplamiento que se añaden a los rellenos y que poseen grupos reactivos compatibles con la naturaleza química del relleno y la matriz [Thongsang S. 2006, Suhara F. 1998]. Los agentes de acoplamiento tipo silano se emplean con frecuencia en partículas de cenizas [Chand N. 2000c]. Roya Khalil y sus colaboradores, estudiaron el efecto del tipo de compatibilizante usado (silanos o polipropileno con anhídrido maleico, (MAPP)) sobre matrices de polipropileno, estableciendo que los efectos más beneficiosos para la compatibilización entre el



relleno y la matriz son mayores a bajas concentraciones de compatibilizante [Khalil R. 2007].

1.2. La mecánica de la fractura aplicada a los materiales compuestos de matriz polimérica.

Dado que los polímeros presentan un comportamiento viscoelástico, la aplicación estricta de la teoría de la Mecánica de la Fractura Lineal Elástica (LEFM) no se puede aplicar de forma estricta y se aplican otras teorías como el trabajo esencial de fractura, que incluye varias formas de deformación plástica que aparecen antes y durante la fractura. El mayor problema de la aplicación de la teoría de LEFM en polímeros es asumir una pequeña extensión de deformación plástica en las inmediaciones de la punta de la grieta que influencia el comportamiento de la fractura resultante.

El mecanismo de deformación dominante en el polipropileno es la fluencia de corte (shear yielding), aunque en algunos casos se ha observado la aparición de huecos o “crazing” [Kinloch A.J. 1983, Oswald T.A. 2003]. La fluencia de corte en el polipropileno, como en muchos polímeros semicristalinos, es un proceso que se origina en las inmediaciones de las áreas cristalinas.

La introducción de rellenos en la matriz da como resultado un sistema heterogéneo, que bajo el efecto de cargas externas, provoca que estas heterogeneidades actúen de concentradores de esfuerzo (“stress”). La magnitud de dicha concentración de esfuerzo dependerá de la geometría de las partículas, las

propiedades relativas de cada uno de los componententes y de la adhesión interfacial. Además la influencia aportada por la matriz de polipropileno, en concreto por los cambios de su estructura cristalina, pueden variar el comportamiento a fractura y los mecanismos de deformación del compuesto.

Para modificar ese comportamiento mecánico del polipropileno reforzado con los rellenos rígidos existen varias vías de estudio:

- (a) La introducción de una interfase elastomérica blanda, provocando la encapsulación de la partículas rígidas durante el procesado [Pukánszky B.1986, Jančář J. 1994].
- (b) Disminuir la polaridad del relleno con tratamientos de superficie sobre sus partículas con agentes surfactantes, agentes de acoplamiento, etc [Levita, G 1989, Fernando P.L. 1988, Maiti S.N. 1992].
- (c) Aumentar la polaridad de la matriz de polipropileno empleando compatibilizantes como el polipropileno injertado con anhídrido maleico, copolímeros de etileno con monómeros polares, ionómeros, etc [Arencón D. 2007, Stamhuis J.E. 1988].
- (d) Combinaciones de las anteriores estrategias o vías de estudio [Kolařík J., 1992, Long Y. 1998].

El objetivo a conseguir es el de mejorar la adhesión interfacial entre matriz y relleno de forma que el despegue de las partículas de la matriz se reduzca.



2. OBJETIVOS

El objetivo general, que se ha pretendido alcanzar con esta tesis, ha sido el desarrollar y estudiar una amplia gama de materiales compuestos de matriz polipropileno y cenizas provenientes de la combustión de biomasa, como relleno.

Debido al gran número de variables que influyen en las propiedades de estos materiales, se han estudiado diferentes formulaciones para analizar la influencia del contenido del relleno, la influencia del agente de acoplamiento tipo silano y otros aditivos. Se pretende optimizar las propiedades finales de los materiales compuestos, profundizando en el comportamiento a fractura, mediante la combinación de adición de copolímeros olefínicos de bloque (OBC) y la modificación de la morfología con el procesado por extrusión.

En base a este objetivo general, se plantean objetivos más específicos a conseguir en cada uno los capítulos de la tesis, entre estos objetivos destacan:

- ✓ La caracterización térmica y mecánica de los materiales compuestos.
- ✓ El estudio de la morfología y compatibilidad de las fases en las distintas formulaciones matriz-relleno.
- ✓ Evaluación de la teoría de la mecánica de la fractura lineal (LEFM) de los nuevos materiales compuestos, en condiciones de baja y moderada alta velocidad de deformación.
- ✓ Modificación y optimización de la respuesta a fractura de los materiales compuestos.

- ✓ La correlación de las propiedades mecánicas a tracción, impacto y ensayos de fractura, con la adhesión interfacial y los mecanismos de deformación observados en los materiales.

La memoria de la tesis se estructura en los siguientes capítulos:

Capítulo 1. **Introducción**

En este capítulo se describe el estado de la técnica de los materiales compuestos con matriz plástica y rellenos rígidos, así como, los objetivos principales de la tesis.

Capítulo 2. **Marco teórico sobre la fractura y los mecanismos de deformación**

En este capítulo se presenta la teoría de la mecánica de la fractura lineal elástica (LEFM) aplicada a polímeros, las aproximaciones y adaptaciones según la tipología de probeta y el ensayo realizado. También, se resumen los mecanismos de deformación más habituales en los materiales compuestos de matriz termoplástica en general.

Capítulo 3. **Materiales y técnicas experimentales**

El capítulo 3 describe las materias primas utilizadas para la formulación de los materiales compuestos. Se detalla la preparación de las mezclas y su procesado, así como el mecanizado para la obtención de las probetas utilizadas en la realización de los ensayos de caracterización. También se describen las



características más destacadas de las técnicas experimentales empleadas. Se complementa con la caracterización física de los materiales compuestos con la medida de su densidad e índice de fluidez para cada formulación empleada.

Capítulo 4. **Caracterización mecánica y morfológica.**

Las propiedades mecánicas analizadas en este capítulo, se basan en los ensayos de tracción a baja velocidad de ensayo y de ensayos mecánicos de impacto por caída de dardo a velocidad moderadamente alta. Además se realiza un análisis de la superficie de fractura, posterior al ensayo, y la morfología obtenida. Se complementa la caracterización mecánica con la medida de la dureza de los materiales.

Capítulo 5. **Caracterización térmica.**

La caracterización térmica se centra en el estudio del estado cristalino de la matriz de polipropileno isotáctico (iPP) por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y también se realizaron ensayos de análisis termogravimétrico (TGA) para estudiar la degradación térmica de los materiales. Además, se determinó la temperatura de reblandecimiento (HDT) con el fin de evaluar la temperatura máxima de uso de los materiales compuestos.

Capítulo 6. **Comportamiento en fractura. Mecanismos de deformación y aumento de la tenacidad.**

La caracterización mecánica en fractura de cada formulación de los materiales compuestos, se basa en ensayos realizados en flexión en tres puntos con

condiciones de baja y alta velocidad de ensayo. En este capítulo se discuten los datos de los parámetros de fractura siguiendo la teoría de la LEFM. También se incluye el estudio del comportamiento en fractura en función de la composición y la morfología de los materiales compuestos.

Se identifican los mecanismos de deformación y aumento de la tenacidad que intervienen, según las condiciones de velocidad de ensayo y fractura realizados a través de cada una de las técnicas microscópicas empleadas. Por último, se relaciona la morfología y los mecanismos de aumento de tenacidad, con los valores de fractura obtenidos.

Capítulo 7. **Conclusiones**

Se resumen las conclusiones más destacadas del trabajo de investigación realizado y presentado en esta memoria.



3. BIBLIOGRAFÍA

- Albano C, González J, Ichazo M, Kaiser D, Polym. Degrad. Stab. 66, 179 (1999).
- Arencón, D.; Velasco, J.I.; Realinho, V.; Sánchez-Soto, M.A.; Gordillo, A. “Fracture toughness of glass microsphere filled polypropylene and polypropylene/poly(ethylene terephthalate-coisophthalate) blend-matrix composites”. Journal of Material Science, Vol. 42, 19–29 (2007).
- Atkins A.G.; Mai Y.W. “Elastic and Plastic Fracture: Metals, Polymers, Ceramics, Composites, Biological, Material” Ellis Horwood, Ltd./John Wiley and Sons: Chichester, UK (1985).
- Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. “Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends:II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles”. Polymer Vol. 40, 2347–2365 (1999).
- Bertelli G., Camino G., Marchetti E., Costa L., Casorati E., Locatelli R. “Parameters affecting fire retardant effectiveness in intumescent systems”. Polymer Degradation and Stability. Vol. 25, 277–292 (1989).
- Bledzki AK, Faruk O, Sperber VE. “Cars from Bio-Fibres” Macromolecular Materials and Engineering. Vol. 291, 449-457 (2006).
- Bledzki AK, Letman M, Viksne A, Rence L. “A comparison of compounding processes and wood type for fibre-PP composites”. Composites Part A: applied science and manufacturing. Vol. 36, 789-797 (2005).
- Bose, S. and Mahanwar, P.A. “Effect Of Flyash On The Mechanical, Thermal, Dielectric, Rheological And Morphological Properties Of Filled Nylon 6” Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. Vol. 3, 65- 72 (2004).
- Bouza R., Pardo S.-G., Barral L., Abad M.J. “Design of New Polypropylene–Woodflour Composites: Processing and Physical Characterization”. Polymer Composites. Vol. 30, 880-886 (2009).
- Chand N. and Khare N. “Effect of Flyash Loading on Dielectric Relaxation of Polypropylene/Low Density Polyethylene Blends” Metals, Material and Processes. Vol. 12, 319-326 (2000 a).
- Chand N. and Khare N., “Effect of fly ash addition on dielectric properties of polypropylene” Indian J. Eng. Mater. Sci., 6, 342-345 (1999).
- Chand N. and Pandey A. “High stress abrasive wear study on flyash filled polypropylene/polystyrene blends”. Metals, Material and Processes. Vol. 12, 91-95 (2000 b).

- Chand N. and Vashishtha S.R. “Melt Flow Studies of Flyash Particulate Filled PP/PMMA Blend” Clay Research. Vol. 19, 49-56 (2000 c).
- Chaudhary D.S., Jollands M.C. and Cser F. “Crystallinity of Polypropylene-Silica Ash Composites Affected by the Mixing Conditions – DSC Studies” Polymers & Polymer Composites. Vol. 12,383-398 [2004a).
- Chaudhary D.S., Jollands M.C. and Cser F. “Recycling Rice Hull Ash: A Filler Material for Polymeric Composites”. Advances in Polymer Technology Vol. 23, 147-155 [2004b).
- Deepthi M.V., Sharma Madan, Sailaja R.R.N., Anantha P., Sampathkumaran P. Seetharamu S. “Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene-fly ash Cenospheres composites” Materials and Design. Vol. 31, 2051-2060 (2010).
- Demjén Zoltán, Pukánszky Béla, Földes Enikő and Nagy József “Interaction of Silane Coupling Agents with CaCO₃” Journal of Colloid and Interface Science Vol. 190, 427-436 (1997).
- Fernando P.L. “Fracture toughness of filled polypropylene copolymer systems” Polymer Engineering and Science. Vol. 28, 806–814 (1988).
- Ferrigno, T.H. “Principles of filler selection and use. In Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics”; Katz, H.S., Milewski, J.V., Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, NY, USA, 8–62 (1987).
- Friedrich, K. “Microstructural efficiency and fracture toughness of short fibre/thermoplastic matrix composites”. Composite Science Technology Vol. 22, 43–74 (1985).
- Fung KL, Li RKY, Tjong SC. “Interface modification on the properties of sisal fiber-reinforced polypropylene composites” Journal of Applied Polymer Science. Vol 85, 169-176 (2002).
- Fung KL, Xing XS, Li RKY, Tjong SC, Mai YW. “An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites” Composite Science and Technology. Vol. 63, 1255-1258 (2003).
- Gong G., Xie B.-H., Yang W., Li Z.-M., Lai S.-M., Yang M.-B. “Plastic deformation behaviour of polypropylene/calcium carbonate composites with and without maleic anhydride grafted polypropylene incorporated using the essential work of fracture method” Polymer Testing. Vol. 25, 98–106 (2006).
- Gong G., Xie B.-H., Yang W., Li Z.-M., Zhang W.-Q., Yang M.-B. “Essential work of fracture (EWF) analysis for polypropylene grafted with maleic anhydride modified polypropylene/calcium carbonate composites” Polymer Testing. Vol. 24, 410–417 (2004).
- Hashmi S.A.R., Sharma Pratibha, Chand Navin. “Thermal and rheological behavior of ultrafine fly ash filled LDPE composites” Journal of Applied Polymer Science. Vol. 107, 2196–2202 (2008).



- Hwang J. Y., "Beneficial Use of Fly Ash". National Energy Technology Department; U.S. Department Energy. <http://www.netl.doe.gov/>
- Irwin G.R. "Analysis of stress and strains near the end of a crack transversing a plate" *Journal of Applied Mechanics*. Vol. 24, 361–364 (1957).
- Ishida H. "Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites". Elsevier: New York, NY, USA (1988).
- Ismail H., Hong H.B., Ping C.Y. and Abdul Khalil H.P.S. "The effect of compatibilizer on the properties of polypropylene/silica/white rice ash hybrid composites" *Journal of Reinforced Plastic Composites*. Vol. 21, 1685-1696 (2002).
- *Jacob A.* "WPC industry focuses on performance and cost" *Reinforced Plastics*. Vol. 50, 32-33 (2006)
- Jančář J., Di Benedetto A.T. "The mechanical properties of ternary composites of polypropylene with inorganic fillers and elastomer inclusions" *Journal of Material Science*. Vol. 29, 4651–4658 (1994).
- Khalil R., Chryss A., Jollands M., Bhattacharya S. "Effect of coupling agents on the crystallinity and viscoelastic properties of composites of rice hull ash-filled polypropylene" *Journal of Material Science*. Vol. 42, 10219-10227 (2007).
- Kinloch A.J., Young R.J. "Fracture Behaviour of Polymers". Applied Science Publishers: Essex,UK. (1983).
- Kolařík J., Jančář J. "Ternary Composites of Polypropylene /Elastomer/CaCO₃:Effect of Functionalized Components on Phase Structure and Mechanical Properties" *Polymer*. Vol. 33, 4961–4967 (1992).
- Kruger R.A., Hovy M., and Wardle D. "The Use of Fly Ash.Fillers in Rubber", en *International Ash Utilization Symposium*,Paper 72 Lexington, Kentucky (USA) (1999).
- Lauke B., Pompe W. "Fracture toughness of short-fibre reinforced" *Composite Science and Technology*. Vol. 26, 37–57 (1986).
- Lauke B., Schultrich B. "Deformation-behaviour of short-fibre reinforced materials with debonding interfaces" *Fibre Science and Technology*. Vol. 19, 111–126 (1983).
- Lauke B., Schultrich B., Barthel R. "Contribution to the micromechanical interpretation of fracture work of short-fibre reinforced thermoplastics". *Compoite Science and Technology*. Vol. 23, 21–23 (1985).
- Lauke B., Schultrich B.; Pompe W. "Theoretical considerations of toughness of short-fibre reinforced thermoplastics". *Polymer-Plastic Technology and Engineering*. Vol. 29, 607–806 (1990).

- Lauke B.; Pompe W. "Relation between work of fracture and fracture-toughness of short-fibre reinforced polymers" *Composite Science and Technology*. Vol. 31, 25–33 (1988).
- Levita G.; Marchetti A. Lazzeri A. "Fracture of ultra-fine calcium carbonate polypropylene composites" *Polymer Composites*. Vol. 10, 39–43 (1989).
- Li D., Zheng W., Qi Z. "The J-integral fracture toughness of PP/CaCO₃ composites" *Journal of Material Science*. Vol. 29, 3754–3758 (1994).
- Liang J.Z. "Impact fracture toughness of hollow glass bead filled polypropylene". *Journal of Material Science*. Vol. 42, 841–846 (2007).
- Liang J.Z., Li R.K.Y. "Brittle-ductile transition in polypropylene filled with glass beads" *Polymer*. Vol. 40, 3191–3195 (1999).
- Liang J.Z., Li R.K.Y. "Mechanical properties and morphology of glass-bead filled polypropylene composites" *Polymer Composites*. Vol. 19, 699–703 (1998).
- Liang J.Z., Li R.K.Y., Tjong S.C. "Effects of filler content and size on drop-weight dart impact fracture behaviour of glass bead-filled polypropylene composites" *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. Vol. 13, 241–245 (2000).
- Long Y., Shanks R.A. "PP-elastomer-filler hybrids. I. Processing, microstructure, and mechanical properties" *Journal Applied of Polymer Science*. Vol. 61, 1877–1885 (1998).
- Maiti S.N., Sharma K.K. "Studies on polypropylene composites filled with talc particles: 1. Mechanical properties" *Journal of Material Science*. Vol. 27, 4605–4613 (1992).
- Matsunaga T., Kim J.K., Hardcastle S. and Rohatgi P.K. "Crystallinity and Selected Mechanical Properties of Fly Ash Composites". *Material Science and Engineering*. Vol. 325, 333-343, (2002).
- Mózczó J., Pukánszky B. "Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 14, 535–563 (2008).
- Nath D.C.D., Bandyopadhyay S., Yu A., Blackburn D., White C., Varughese S. "Isothermal crystallization kinetics of fly ash filled iso-polypropylene composite- and a new physical approach" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 99, 423-429 (2010).
- Nath D.C.D., Bandyopadhyay S., Yu A., Zeng Q., Das T., Blackburn D., White C. "Structure-property interface correlation of fly ash-isotactic polypropylene composites" *Journal of Material Science*. Vol. 44, 6078-6089 (2009).
- Nielsen L.E., Landel R.F. "Particle-filled polymers". *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 377–450 (1993).
- Oswald, T.A.; Menges, G. "Materials Science of Polymers for Engineers". 2nd ed.; Hanser:Munich, Germany, 622 (2003).



- Pardo S.G., Bernal C., Ares A., Abad M.J., Cano J. "Rheological, thermal, and mechanical characterization of fly ash-thermoplastic composites with different coupling agents" *Polymer Composites*. Vol. 31, 1722–1730 (2010).
- PEMRG Plastics - the Facts 2010. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009 <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2010.aspx?Page=DOCUMENT&FolID=2> (2010).
- Pionteck J., Sadhu V.B., Jakisch L., Pötschke P., Haubler L., and Janke A. "Crosslinkable coupling agents: Synthesis and use for modification of interfaces in polymer blends" *Polymer*. Vol. 46, 6563-6574 (2005).
- Pukánszky B. "Fillers for polypropylene". En *Polypropylene. An A-Z reference*; Karger-Kocsis, J., Ed. Kluwer Academic: Dordrecht, The Netherlands, 240–246 (1999).
- Pukánszky B. "Particulate filled polypropylene: Structure and properties". En *Polypropylene, Structure, Blends and Composites*; Karger-Kocsis, J., Ed.; Chapman and Hall: London, UK, Vol. 3, 1–70 (1995).
- Pukánszky B. Tüdös F.; Kelen T. "Mechanical and rheological properties of multicomponent polypropylene blends" *Polymer Composites*. Vol. 7, 106–115 (1986).
- Qiu Y., Lin Z., Mai K. "Fracture of Mg(OH)₂/Polypropylene composites modified by functionalized polypropylene". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 88, 2148–2159 (2002).
- Raask E. "Cenospheres in Pulverized-Fuel Ash" *Journal of the Institute of Fuel*. Vol. 41, 339-344 (1968).
- Rahail Parvaiz M., Mohanty Smita, Nayak Sanjay K., Mahanwar P. A. "Polyetheretherketone (PEEK) Composites Reinforced with Fly Ash and Mica" *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. Vol. 9, 25-41 (2010).
- Ray D, Banerjee S, Mohanty AK and Misra M. "Thermal and electrical behavior of vinylester resin matrix composites filled with fly ash particles" *Polymer Composites*. Vol. 29, 58-62 (2008)
- Ray D, Banerjee S, Mohanty A.K., Sourish Banerjee, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra. "Thermal and electrical behavior of vinylester resin matrix composites filled with fly ash particles" *Polymer Composites* Vol. 29, 58-62 (2008).
- Ray D., Bhattacharya D., Mohanty A. K., Drzal L. T. and Misra M. "Static and dynamic mechanical properties of vinylester resin matrix composites filled with fly ash" *Macromolecular Materials and Engineering*. Vol. 291, 784-792 (2006).
- Ray D., Gnanamoorthy R. "Friction and wear behavior of vinylester resin matrix composites filled with fly ash particles" *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. Vol. 26, 5-13 (2007).

- Ray D; Bhattacharya D; Mohanty AK, Drzal, LT. and Misra M. "Static and dynamic mechanical properties of vinylester resin matrix composites filled with fly ash" *Macromolecular Materials and Engineering*. Vol. 291: 784–792 (2006)
- Ray D; Gnanamoorthy R. "Friction and wear behavior of vinylester resin matrix composites filled with fly ash particles". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. Vol. 26, 5-13 (2007)
- Rozman HD, Tan KW, Kumar RN, Abubakar A, Mohd Ishak, Ismail H. "The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber–polypropylene composites" *European Polymer Journal*. Vol. 36, 1483-1494 (2000).
- Shen H., Wang Y., Mai K. "Effect of compatibilizers on thermal stability and mechanical properties of magnesium hydroxide filled polypropylene composites". *Thermochimica Acta*. Vol. 483, 36–40 (2009).
- Siriwardena S., Ismail H., and Ishiaku U.S. "A Comparison of the Mechanical Properties and Water Absorption Behaviour of White Rice Husk Ash and Silica Filled Polypropylene Composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. Vol. 22, 1645-1666 (2003).
- Siriwardena S., Ismail H., and Ishiaku U.S. "Effect of Mixing Sequence in the Preparation of White Rice Husk Ash Filled Polypropylene/Ethylene-Propylene Diene Monomer Blend". *Polymer Testing*. Vol 20, 105-113 (2001).
- Stamhuis J.E. "Mechanical properties and morphology of polypropylene composites. 2. Effect of polar components in talc-filled polypropylene" *Polymer Composites*. Vol. 9, 72–77 (1988).
- Stefani P.M., Cyras V., Tejeira Barchi A., and Vazquez A. "Mechanical properties and thermal stability of rice husk ash filled epoxy foams" *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 99, 2957-2965 (2006).
- Stefani P.M., Garcia D., Lopez J., and Jiménez A. "Thermogravimetric analysis of composites obtained from sintering of rice husk-scrap tire mixtures" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 81, 315-320 (2005).
- Stocchi, A. Vázquez and C. Bernal, Deformation and fracture behavior of vinylester/fly ash composites, submitted to *Polymer Composites*.
- Suhara F., Kutty S.K.N., Nando G. B., Bhattacharya A. K. "Rheological Properties of Short Polyester Fiber-Polyurethane Elastomer Composite with Different Interracial Bonding Agents" *Polymer-Plastic Technology and Engineering*. Vol. 37, 57-70 (1998).
- Thio Y.S., Argon A.S., Cohem R.E., Weinberg M. "Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles" *Polymer*. Vol. 43, 3661–3674 (2002).
- Thongsang S. and Sombatsompop N. "Effect of NaOH and Si69 treatments on the properties of flyash/natural rubber composites" *Polymer Composites*. Vol. 27, 30-40 (2006).



-
- Velasco J.I., de Saja J.A., Martínez, A.B. “Fracture behaviour of untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites”. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. Vol. 20, 659–670 (1997).
 - Wang M., Shen Z., Cai C., Ma S., and Xing Y. “Experimental investigations of polypropylene and poly(vinyl chloride) composites filled with plerospheres” *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 92, 126-131 (2004).
 - Yang K., Ya Q. Li G., Sun J., Feng, D. “Mechanical properties and morphologies of polypropylene with different sizes of calcium carbonate particles”. *Polymer Composites*. Vol. 27,443–450 (2006).

Capítulo 2:

*Marco teórico sobre la fractura y los
mecanismos de deformación*

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN A LA MECÁNICA DE LA FRACTURA LINEAL ELÁSTICA (LEFM).....	53
2. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE FRACTURA EN PROBETAS SENB.....	61
3. MECANISMOS DE DEFORMACIÓN Y FRACTURA.....	66
3.1. Fluencia por corte.....	67
3.2. Crazing.....	68
3.3. Deformación por partícula elastomérica.....	71
3.4. Crazing múltiple. Las bandas de corte múltiple y el enromamiento por cizalla.....	72
3.5. Cavitación.....	74
3.6. El despegue de partículas o “debonding”.....	76
4. BIBLIOGRAFÍA.....	79

1. INTRODUCCIÓN A LA MECÁNICA DE LA FRACTURA LINEAL ELÁSTICA (LEFM)

Desde sus comienzos, hasta ahora, la Mecánica de la Fractura Lineal Elástica (LEFM) se ha implantado con éxito en la caracterización de las propiedades de fractura de materiales poliméricos y materiales compuestos de matriz polimérica. La LEFM se basa en la hipótesis de que el origen de fallo de un material es una grieta con un radio de curvatura próximo a cero (entalla aguda ideal), donde en la zona de proceso (punta de la grieta) la relación entre la tensión y la deformación es lineal y cumple la Ley de Hooke. Por tanto, la Mecánica de Fractura Lineal Elástica (LEFM) caracteriza la resistencia al crecimiento de fisura de materiales que tienen un comportamiento lineal elástico y que generalmente exhiben fractura frágil. Dicha teoría se puede aplicar 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 alrededor del vértice de la fisura.

Cuando la deformación plástica se extiende, alrededor de la fisura, la teoría no es aplicable y se emplean modelos teóricos diferentes, tales como la Mecánica de la Fractura Elástica No Lineal (NLEFM) o la Mecánica de la Fractura Post-Fluencia (PFFM) (Figura 2.1).

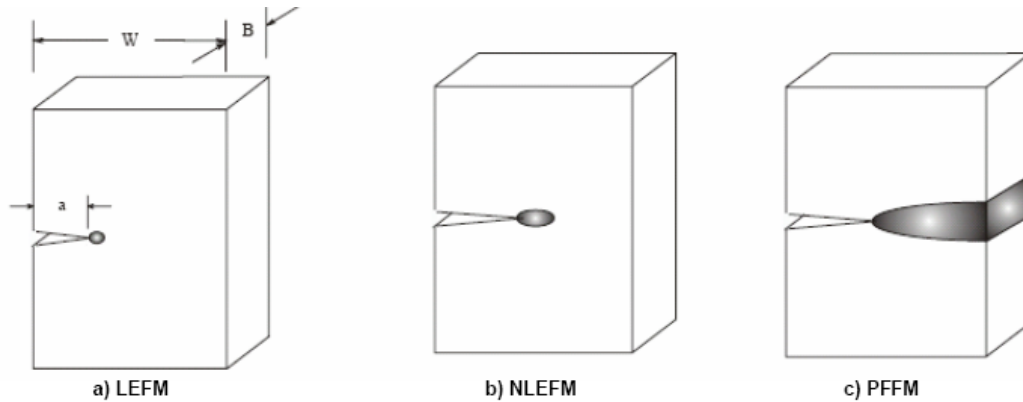


Figura 2.1. Aproximación esquemática del daño plástico según la teoría aplicada.

La Mecánica de Fractura No Lineal (NLEFM) se aplica cuando los materiales no conservan una relación lineal entre las tensiones y sus deformaciones, para ello se determinan otros parámetros de fractura.

Estos parámetros son adecuados cuando el material exhibe un comportamiento no lineal debido al desarrollo de plasticidad confinada en el vértice de la fisura o a la propagación inicialmente estable de la fisura. Es decir, corresponde a situaciones donde la región plástica en el vértice de la grieta no es pequeña comparada con las dimensiones físicas de la probeta. Cuando se produce este tipo de comportamiento, se estudia la curva R, una función que relaciona el parámetro de carga (J o CTOD) y la longitud de crecimiento estable de la fisura. A partir de esta curva es posible determinar el parámetro crítico para la iniciación de la fisura

La Mecánica de Fractura Pos-Fluencia (PFFM) permite evaluar la resistencia del material a la iniciación de la propagación de la fisura, así como también caracterizar el trabajo involucrado en la deformación plástica previa a la fractura. Esta metodología se emplea cuando la deformación plástica se extiende a mayor escala. Corresponde a situaciones donde la región plástica en el vértice de la

fisura no es pequeña comparada con las dimensiones físicas del componente [Fasce Laura A. 2002].

Los orígenes de la mecánica de fractura pueden situar a principios del siglo XX, cuando A.A. Griffith, demuestra por primera vez, que la resistencia real a la tensión de materiales frágiles era menor que la resistencia predicha teóricamente, debido a la presencia de grietas. Griffith desarrolla entonces una ecuación (ver ecuación 2.1) que relaciona el esfuerzo de fractura, σ_f , con el tamaño de la grieta [Griffith A.A. 1921].

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma \cdot E}{\pi \cdot a}}$$

Ecuación 2.1. Cálculo del esfuerzo de fractura.

Para el caso teórico de una placa cuyas dimensiones elevadas que tiende a infinito, “ E ” es el módulo de Young, “ γ ” es el término de la energía de superficie y “ a ” es la mitad de la longitud de la grieta, en dirección normal a la tensión aplicada. Para derivar esta ecuación, Griffith utiliza la ecuación de esfuerzos de Inglis para un agujero elíptico en una placa grande sujeta a tensión [Inglis C. E. 1913]. Inglis proporcionó una expresión simple para el esfuerzo o la tensión máxima para la punta de la grieta. De esta forma se demostró que la ecuación de la tensión máxima presentaba la forma descrita en la ecuación 2.2.

$$\sigma_{max} = \sigma \left(1 + 2 \sqrt{\frac{a}{\rho}} \right)$$

Ecuación 2.2. Cálculo del esfuerzo máximo.



En donde aquí, “ σ ” es la tensión aplicada, “ a ” es la mitad de la longitud de la entalla aguda y “ ρ ” es el radio de curvatura de la raíz de la entalla.

De esta forma Griffith establece un criterio energético en donde 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 se describe en la siguiente ecuación 2.3:

$$G = -\frac{1}{B} \int \Delta \frac{dU}{da}$$

Ecuación 2.3. Tasa de liberación de energía, G .

En donde “ B ” es el espesor de probeta, “ dU ” es la energía disponible, “ da ” es la propagación de la grieta y “ Δ ” el desplazamiento. Según este criterio, la fractura inestable ocurre cuando G alcanza un valor crítico, G_C , es decir $G \geq G_C$.

En 1964, Irwin establece un criterio tensional, según el cual la fractura sucede cuando el factor de intensidad de tensiones, K , alcanza un valor crítico, así como sucede con la tasa crítica de liberación de energía, G . Define 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 G.R. 1964]. El criterio tensional se basa en la concentración de tensiones que se producen alrededor de la punta de la grieta y considera que la fractura ocurre cuando el denominado factor de intensidad de tensiones (K) alcanza un valor crítico, K_C , que descrito como:

$$K_c = \sigma_y \cdot Y \cdot \sqrt{a_c}$$

Ecuación 2.4. *Factor de intensidad de tensiones, K .*

En donde “ σ_y ”, es la tensión de fluencia o fluencia del material; “ a_c ”, es el tamaño crítico de la 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 D. 1984].

En la década de los 90 se produce una estandarización de procedimientos para la cálculo de K_C , a partir de una versión modificada de la norma para metales adaptada a polímeros [ESIS 1990] o la Norma ASTM [ASTM D5045 1993, 2007].

De esta forma, se han desarrollado dos criterios diferentes para el análisis de la propagación de grieta en materiales con comportamiento elástico lineal, diferentes en su concepción, aunque 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. Bajo dicho criterio se puede calcular la resistencia a la fractura de los materiales o tenacidad por el factor de intensidad de tensiones crítico (K_C). 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 y su cálculo se realiza mediante la tasa de liberación de energía crítica (G_C).



El campo de tensiones generado alrededor del vértice de una fisura depende del modo de apertura de la misma (Figura 2.2), existiendo tres modos principales:

- Modo I, cuando la apertura es normal al plano de la fisura.
- Modo II, cuando la apertura es provocada por corte paralelo al plano de la fisura.
- Modo III cuando la fisura se abre por desgarro, fuera del plano de la fisura.

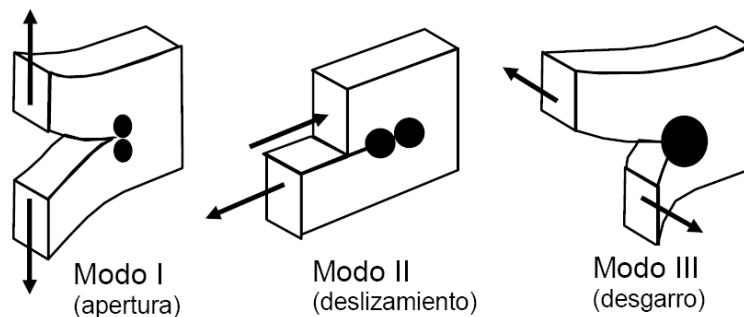


Figura 2.2. Modos de crecimiento de grieta.

El modo I es el utilizado dado que es la sollicitación más rigurosa y bajo la que ocurre con mayor facilidad la fractura de piezas en servicio. Por lo tanto los parámetros críticos de fractura se llamarán G_{IC} y K_{IC} (para indicar que se determinaron en Modo I).

Es posible expresar, para condiciones de deformación plana, la siguiente equivalencia:

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

Ecuación 2.5. Relación entre K_{IC} y G_{IC} en condiciones de deformación plana.

En donde “ ν ” es el coeficiente de Poisson.

Asimismo, los valores del parámetro K están sujetos a variaciones dependiendo del espesor de la pieza. En general, el valor crítico de tenacidad, K_{IC} , es mayor en condiciones de tensión plana (piezas con espesores reducidos) [Kinloch A.J. 1983], que en deformación plana (espesores grandes), ya que el material sufre mayores restricciones a la contracción, existentes a espesores altos, ya que el estado de tensiones dominante en la fractura, en condiciones de deformación plana, reduce su deformabilidad. Este hecho se puede representar esquemáticamente en la Figura 2.3.

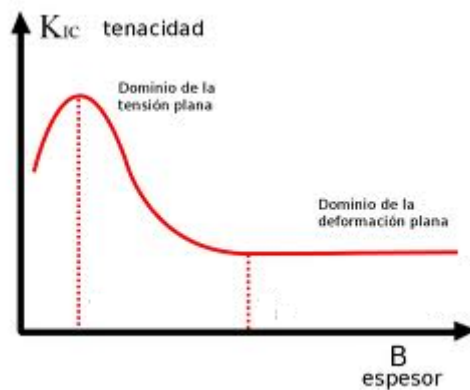


Figura 2.3. Relación del valor de K_{IC} en función del espesor de la probeta (B).

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 (Figura 2.3). 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 las condiciones de deformación plana en la probeta empleada, se suele utilizar el siguiente criterio geométrico que se recoge en las recomendaciones de la norma ASTM 5045:

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

Ecuación 2.6. Condiciones geométricas según norma ASTM 5045.

En 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. En este caso, los parámetros se denominan K_{IQ} y G_{IQ} .

2. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE FRACTURA EN PROBETAS SENB

A bajas velocidades de ensayo, el factor crítico de intensidad de tensiones en modo I (K_{IC}) puede calcularse para una geometría de flexión por 3 puntos (Figura 2.4) en probetas con entalla simple, denominada en inglés “Single Edge Notch Bend” (SENB).

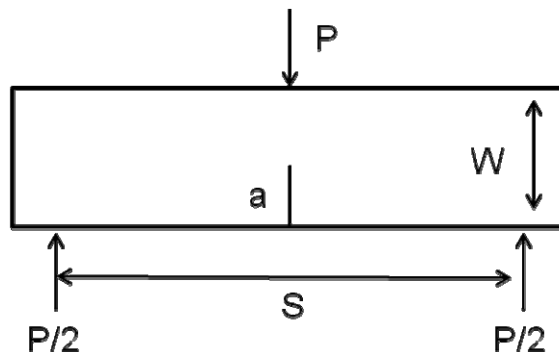


Figura 2.4. Reparto de cargas (P) en sollicitación de ensayo de flexión en tres puntos

El cálculo se realiza a partir de la carga medida en el instante de inicio de la propagación de la grieta (P_Q) mediante la relación de la ecuación 2.7.

$$K_{IQ} = \frac{P_Q}{BW^{\frac{3}{2}}} f\left(\frac{a}{W}\right)$$

Ecuación 2.7. Cálculo de K_{IQ} empleando geometría de flexión en tres puntos.



Donde “ B ” y “ W ” son el espesor y la anchura de la probeta respectivamente, y “ $f(a/w)$ ” es un factor geométrico de calibración que depende del cociente entre la longitud o profundidad de la entalla, “ a ” y la anchura de la probeta.

Esta relación es válida para una distancia entre apoyos equivalente a $4W$. La longitud de fisura debe ser seleccionada tal que verifique $0,45 < a/W < 0,55$ [ASTM 5045 -93, González 2004]

En función de la forma de la curva carga-desplazamiento, se selecciona el valor de inicio de la propagación de la grieta, P_Q . A continuación, en las gráficas de la Figura 2.5, se presentan los casos gráficos más habituales. Según la forma de la curva y la aprobación del criterio geométrico, se puede dar el caso que $K_{IC}=K_{IQ}$.

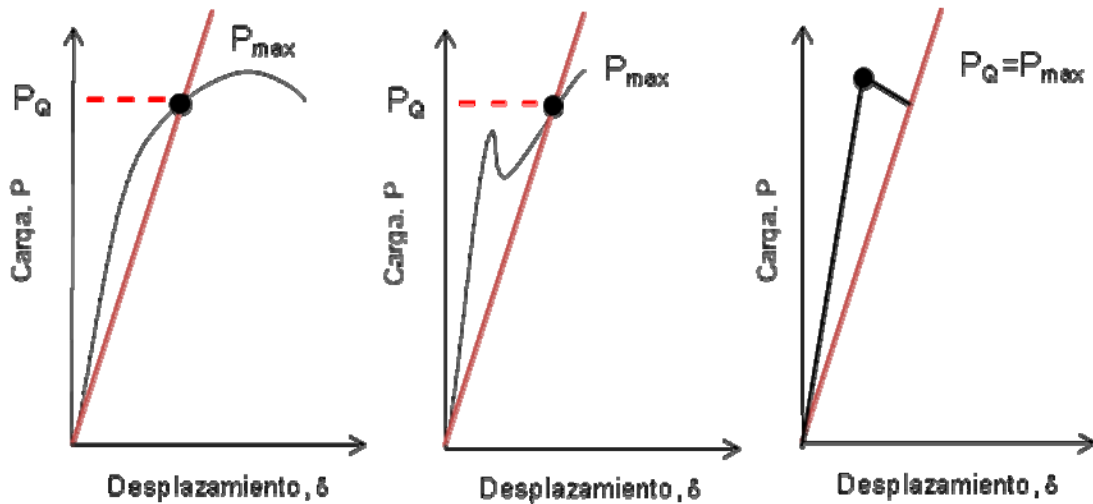


Figura 2.5. Determinación del inicio de grieta a partir de la curva carga (P)-desplazamiento (δ).

El cálculo de K depende de un factor de forma $f(a/W)$, cuya expresión para geometría SENB permite calcular el factor de intensidad de tensiones en modo I, según la ecuación 2.8:

$$K_I = \frac{P}{B\sqrt{W}} \left[\frac{3 \frac{s}{W} \sqrt{\frac{a}{W}}}{2 \left(1 + 2 \frac{a}{W}\right) \left(1 - \frac{a}{W}\right)^{\frac{3}{2}}} \left\{ 1 - 99 - \frac{a}{W} \left(1 - \frac{a}{W}\right) \left(2.15 - 3.93 \frac{a}{W} + 2.7 \left(\frac{a}{W}\right)^2 \right) \right\} \right]$$

Ecuación 2.8. Cálculo de K_I en probeta SENB y condiciones de deformación plana.

Por otra parte, la aplicación del criterio energético de Griffith, se basa en que existe una relación lineal entre la energía de fractura, “ U ”, las dimensiones de la probeta y la función de fluencia “ $BW\phi$ ”, donde “ ϕ ” es un factor de calibración geométrico cuya resolución se encuentra tabulada y es función de la longitud de la entalla y la anchura de la probeta [Williams 1984]. El valor crítico de la tasa de liberación de energía, G_{IC} , queda definido por la pendiente de esta relación lineal, como se muestra en la ecuación 2.9.

$$G_{IC} = \frac{U}{BW\phi \frac{a}{W}}$$

Ecuación 2.9. Valor crítico de la tasa de liberación de energía, G_{IC} .

En algunos casos puede calcularse la tasa de liberación de energía a la propagación, G_{CP} , si la hubiese. Los valores de G_{CP} se calcularon a partir del área total bajo la curva carga–desplazamiento (U_p) [Adams M. J. 1989]

$$G_{CP} = \frac{U_p}{B(W - a)}$$

Ecuación 2.10. Obtención de la tasa de liberación de energía a la propagación (G_{CP}).



Dado que G_{IC} solo tiene en cuenta la carga crítica hasta el onset de crecimiento de fractura (máximo de la curva), G_{CP} evalúa también del proceso de propagación de la grieta. Los valores del factor de intensidad de tensiones crítico (K_{IQ}), la tasa de liberación de energía al inicio (G_{IQ}) y la tasa de liberación de energía a la propagación (G_{CP}) se obtuvieron de acuerdo con las recomendaciones de la norma ASTM D 5045.

En condiciones dinámicas de moderada velocidad (1 m/s), se pueden calcular los parámetros utilizando la aproximación de la teoría LEFM, en donde la fractura ocurre en un proceso inestable por un almacenamiento de la energía de deformación de la muestra, y con una velocidad de rotura muy alta. La tasa de liberación de energía crítica (G_{IC}) se obtiene siguiendo las recomendaciones ISO 17281 según la ecuación:

$$G_{IC} = \frac{U}{C} \frac{dC}{dA}$$

Ecuación 2.11. Obtención de G_{IC} en condiciones dinámicas o de impacto.

Donde

U , es la energía absorbida por la muestra durante la fractura

C , es la complianza de la muestra

A , es el área correspondiente a $B(W-a)$

Si existe una etapa de propagación después de alcanzar la carga máxima, al igual que como se calcula en condiciones de baja velocidad; se puede calcular la tasa de liberación de energía a la propagación, G_{CP} , parámetro que acumula el valor de

la energía en la etapa de iniciación y propagación de la rotura; tal como propusieron Adams y coautores. [Adams M.J. 1989].



3. MECANISMOS DE DEFORMACIÓN Y FRACTURA

Para estudiar la tenacidad de los nuevos materiales compuestos es importante conocer el mecanismo de refuerzo y deformación que sufren. Muchos de las investigaciones se basan en el estudio de nuevas formulaciones poliméricas, con el fin de obtener altos valores de tenacidad a la fractura con buena disipación de energía asociada a dicho fenómeno. A continuación, se realiza una breve descripción de los diferentes mecanismos de deformación conocidos para polímeros termoplásticos (materiales monofásicos) y para sistemas poliméricos multifásicos, donde se analiza la presencia e influencia de las cargas en la matriz plástica.

En los sistemas monofásicos, los mecanismos de deformación más comunes son la fluencia por corte o “shear yielding” y el crazing.

Para sistemas de dos o más fases, el mecanismo de refuerzo puede deberse a la deformación por partícula elastomérica, crazing múltiple, fluencia por cizalla múltiple, cavitación o combinaciones de los anteriores.

El polipropileno (PP) presenta en general, como la mayoría de los materiales semicristalinos, un mecanismo de deformación como se muestra en la Figura 2.6:

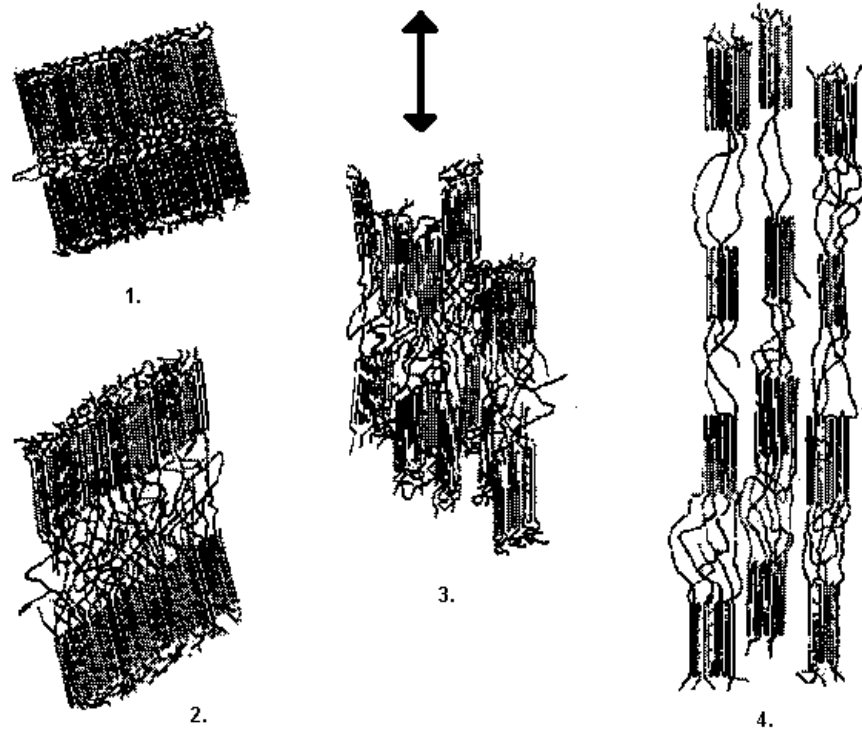


Figura 2.6. Esquema del mecanismo de deformación de los polímeros semicristalinos: 1. estado no deformado, 2. extensión de las moléculas de unión y movimiento de las cadenas en el interior de las lamelas, 3. fragmentación de las lamelas y 4. alineamiento en dirección de la tensión aplicada.

3.1. Fluencia por corte.

La fluencia por corte se produce a volumen constante y provoca un cambio permanente en la probeta del material, es decir una deformación plástica irreversible.

En los materiales semicristalinos, dicho mecanismo se relaciona con los procesos de deslizamiento de los planos cristalinos dándose en zonas localizadas. En materiales amorfos, la deformación suele ser más difusa ya que se realizan movimientos de la cadena polimérica en zonas más grandes.



Éste fenómeno absorbe una gran cantidad de energía y por tanto, aumenta la tenacidad del material.

Cuando la fluencia es localizada, ésta se puede manifestar a través de cuellos de estricción o a través de bandas de corte (Figura 2.7) según la geometría de la probeta del material. Cuando las probetas son de espesores bajos como filmes o láminas delgadas, se producen restricciones a la deformación en una de las direcciones que no exista. También puede darse en probetas un poco más gruesas cuando hay un mecanismo de relajación de la triaxialidad, tal como por ejemplo la cavitación en presencia de partículas elastoméricas. Este mecanismo permite explicar la tenacidad en compuestos como el poliestireno de alto impacto (HIPS).

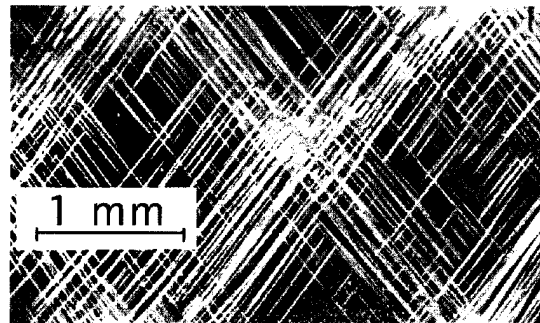


Figura 2.7. Bandas de cortes en probeta de poliestireno (PS).

3.2. Crazing.

El “crazing” es un tipo de deformación plástica localizada que se puede observar en los termoplásticos [Donald, 1997]. El “craze” se forma generalmente a partir de una superficie libre como consecuencia del ablandamiento por deformación del

material e involucra un gran aumento de volumen. El “craze” crece normal a la dirección de la tensión principal máxima.

Las microfisuras y los “crazes” son similares en apariencia. Sin embargo, una microfisura es una discontinuidad total en el material, mientras que el “craze” consiste en dos superficies interconectadas por una red de fibrillas de polímero, de entre 5 y 30 nm de diámetro, que permiten que el material soporte la carga aplicada. De esta manera se forman defectos asociados, los microvacíos (“microvoids”) que no llegan a coalescer hacia una grieta al estar estabilizados por las microfibras. Un “craze” puede convertirse en una grieta mediante la rotura de la estructura fibrilar, y este proceso conduce a la fractura frágil del material. Es un mecanismo muy frecuente en polímeros con baja densidad de empaquetamiento. El “craze” permite la transmisión de la tensión, dado que no se produce discontinuidad de material, y provoca un aumento de volumen del material durante el fenómeno de crazing, ya que en este caso, en un craze suele haber alrededor de un 50% de vacío. De esta forma con el proceso de crazing el material absorbe energía durante su deformación y por tanto aumenta la tenacidad del material (Figura 2.8).

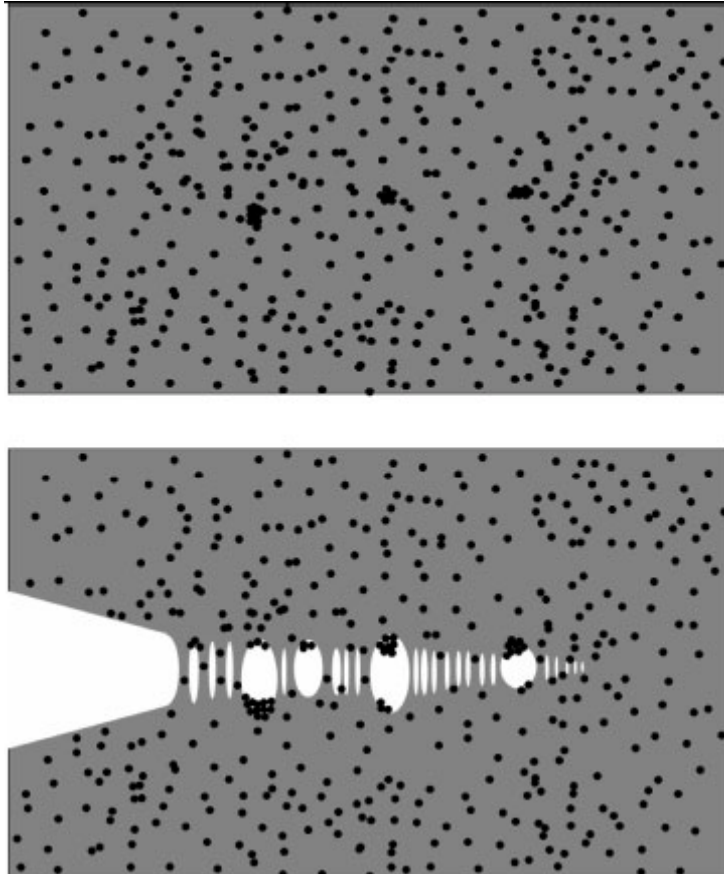


Figura 2.8. Representación en vista lateral de formación de craze en material PS/alúmina.

Cuando se introducen materiales de refuerzo como rellenos minerales, cargas, elastómeros, etc, se procura aumentar la resistencia a la fractura de los materiales poliméricos mediante la extensión de los fenómenos de disipación de energía hacia zonas más amplias que la zona del proceso principal. Debido a los distintos componentes, se pueden dar diferentes fenómenos de forma simultánea en el nuevo material compuesto. Por ejemplo, en un material polimérico termoplástico reforzado con caucho se pueden producir los siguientes mecanismos o procesos de deformación que se esquematizan en la Figura 2.10 y se describen más detalladamente en los siguientes apartados.

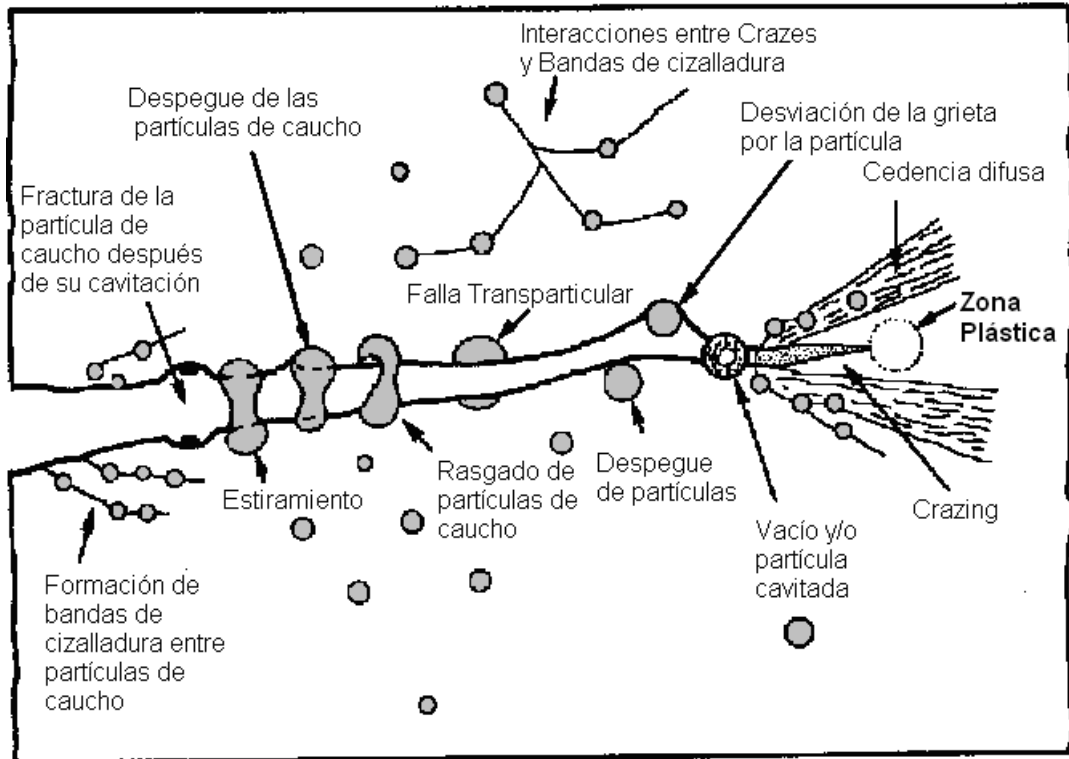


Figura 2.10. Representación de posibles mecanismos de deformación.

3.2. Deformación por partícula elastomérica.

La deformación por partícula elastomérica fue de los primeros mecanismos de refuerzo propuestos para un sistema de matriz termoplástica reforzada con cauchos. En dicho sistema, se producía un incremento del volumen y el emblanquecimiento por tensión en la zona de deformaciones que se debía a la deformación de las partículas de caucho que actúan de puentes entre las superficies de una grieta que se propaga, resistiéndose a la propagación de la misma [Merz, E.H. 1956]. Sin embargo este proceso de deformación no es relevante, por su pequeña contribución energética a la disipación de la energía



total y no justifica correctamente el proceso de blanqueamiento por tensión del material [Newman,S. 1965].

3.3. Crazeing múltiple. Las bandas de corte múltiple y el enromamiento por cizalla.

Basándose en el estudio sistemas termoplástico/caucho, en concreto en el poliestireno de alto impacto (HIPS), se propuso el mecanismo de crazeing múltiple. En dicho mecanismo, las partículas de caucho actúan como concentradores de tensiones, sobre todo en el ecuador de las mismas, y van formando multitud de crazes. (ver Figura 2.11) Al mismo tiempo, las mismas partículas elastoméricas dificultan el crecimiento de los crazes hacia grietas o fisura. En este fenómeno, la absorción de energía está asociada al trabajo necesario para la generación de los crazes, así como para la deformación de las propias partículas [Socrate S. 2001].

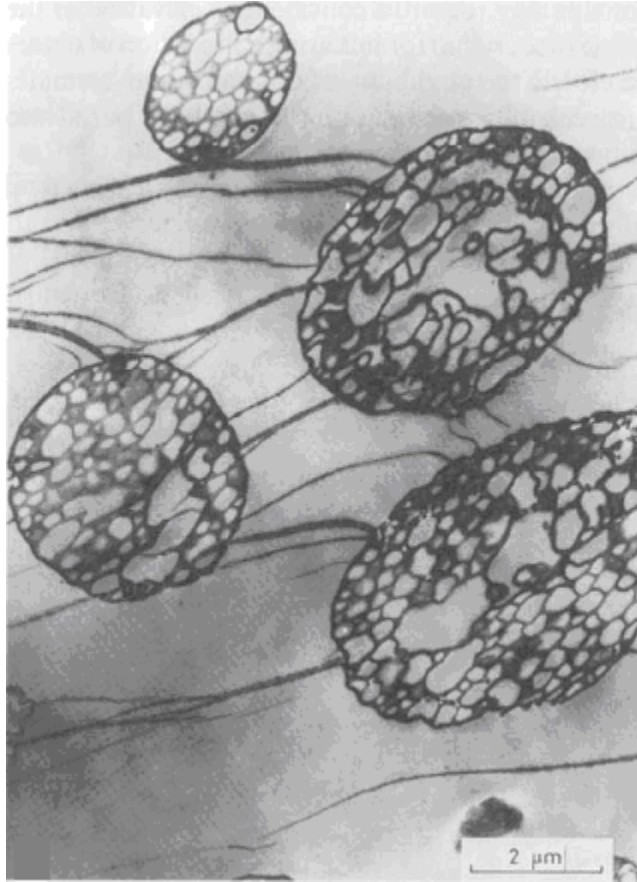


Figura 2.11. Imagenes obtenidas por SEM de crazing múltiple en material HIPS.

En ocasiones los mecanismos de fluencia de corte (cedencia de cizalladura) y crazing pueden darse a la vez, siendo el mecanismo principal aquel que sucede en la matriz polimérica sin modificar. Sin embargo, la contribución de cada mecanismo dependerá de la concentración de partículas de refuerzo, su distribución, su tamaño, la velocidad del ensayo, etc. Así, en sistemas multifásicos o en materiales compuestos pueden darse fenómenos en donde las bandas de corte múltiple pueden actuar como obstáculo en la propagación de crazes y grietas, evitando la fractura.



También puede darse otro fenómeno asociado a la banda de corte conocido como enromamiento por cizalla. En este caso, puede originarse una banda de cizalladura en la punta solicitada de un craze, frenando su crecimiento.

Existe también otro supuesto, en donde los crazes crecen entre bandas de corte y en función de su orientación, pueden provocar la rotura prematura del material. En estos casos, el fenómeno de emblanquecimiento por tensión es causado por el crazing.

3.4. Cavitación.

En los sistemas en que no se produce crazing, el emblanquecimiento por tensión se puede justificar mediante el mecanismo de cavitación. La cavitación se puede apreciar tanto en el interior de las partículas, como en la interfase partícula/matriz. Este mecanismo se produce en polímeros modificados debido a la reducción de la tensión local, que favorece las condiciones de tensión plana, la fluencia y estricción, a niveles menores de carga que en el mismo material sin modificar. El fenómeno se produce cuando se sobrepasa la resistencia al rasgado de la partícula o de la interfase, provocando la consecuente decohesión o despegue entre los dominios.

Otros autores [Kim G. M. 1998 a y b] estudiaron los sistemas ternario multifásicos de polipropileno modificado con polietileno, caucho o rellenos minerales, en los que identificaron distintos mecanismos de deformación. En dichos trabajos, se observó que una capa o piel de copolímero de etilen-propileno, aumenta la adhesión interfacial entre la matriz de PP y la fase de PE. El mecanismo de

deformación comienza con la formación de huecos o cavidades alrededor del núcleo, deformándose plásticamente. En combinación con el crecimiento de huecos, en la matriz, aparecen ligamentos de bandas de corte débiles. A medida que aumenta la deformación, aumenta la intensidad de la fluencia por corte en todo el espécimen. Dicho mecanismo se define como proceso de cavitación simple o múltiple (ver Figura 2.12).

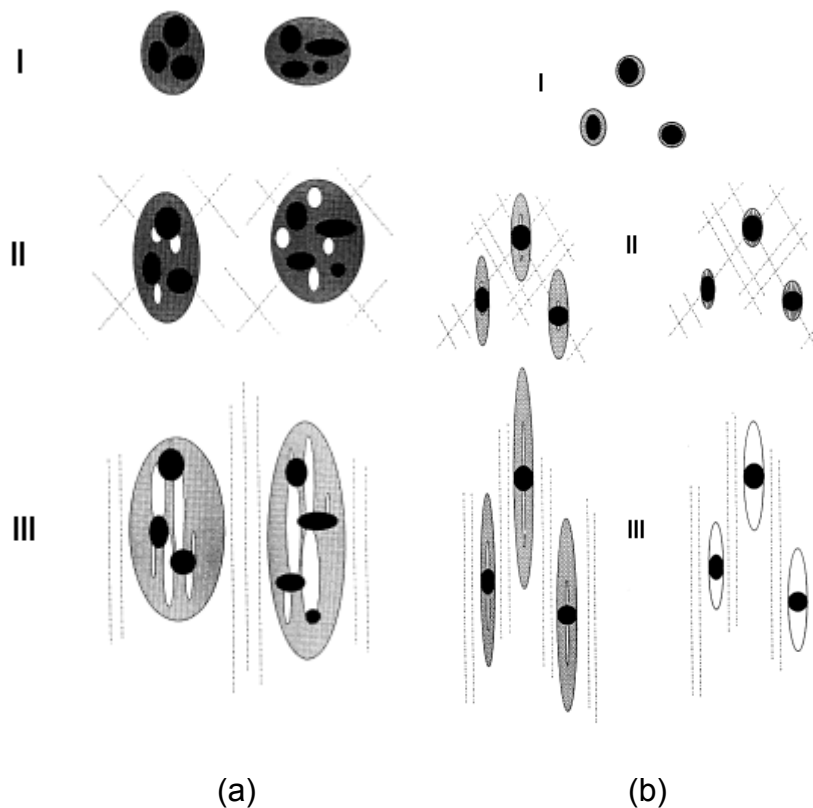


Figura 2.12. Esquemas sobre el mecanismo cavitación simple (a) y múltiple (b).

En los procesos de cavitación múltiple se forman huecos alrededor de cada partícula rígida, mientras que en los procesos de cavitación simple suele ocurrir la formación de cavidades en las regiones entre partículas cercanas y/o conectadas parcialmente.



3.5. El despegue de partículas o “debonding”.

Cuando la adhesión interfacial entre partículas y matriz es pobre o débil, la deformación del material se explica mediante el proceso de despegue o “debonding” entre las partículas y la matriz. (ver esquema en Figura 2.13)

Normalmente, el proceso comienza con una concentración de tensión alrededor de la zona de las partículas. Dado que hay cierta adhesión, se van formando fibrillas en la interfase entre la partícula modificada y la matriz, así como, simultáneamente aparecen bandas de cizalla en la matriz. A medida que aumenta la deformación, las fibrillas van rompiendo en las regiones situadas en dirección paralela a la tensión externa aplicada, quedando unas pocas fibrillas remanentes en la zona ecuatorial. En la etapa final, la mayor fluencia de corte o cizallado en la matriz es el proceso de deformación principal.

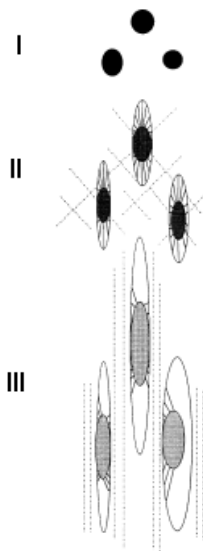


Figura 2.13. Esquema sobre el mecanismo debonding o despegue.

En general, el siguiente esquema representativo (Figura 2.14) permite ilustrar los diferentes conceptos de disipación de la energía y estado de las tensiones cuando se aplica una tensión uniaxial.

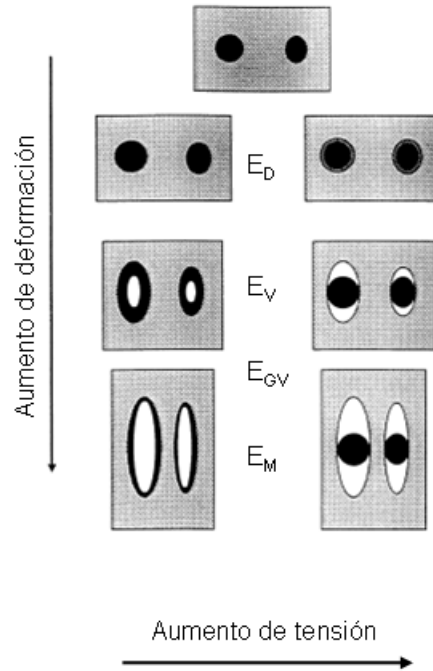


Figura 2.14. Representación de las energías de disipación empleadas durante el proceso de despegue.

Siendo:

- E_D , la energía de disipación en la dilatación de volumen en el interior de la partícula en la región de deformación elástica.
- E_V , energía de disipación asociada a la formación de huecos a través de cavitación o debonding en la región de deformación plástica.
- E_{GV} , la energía de disipación para el crecimiento de huecos en la zona plástica.
- E_M , la energía disipada atribuida a la deformación plástica de la matriz.



-
- Se verifica que $E_M \gg \gg E_D, E_V, E_{GV}$

El proceso que se produce cuando mayor es la deformación sufrida, durante la deformación plástica de la matriz, absorbe significativamente más energía que los mecanismos involucrados a baja deformación, como son la dilatación de volumen, cavitación, debonding o crecimiento de huecos o cavidades

4. BIBLIOGRAFÍA

- Adams M.J., Williams D. and Williams J. G. “The use of linear elastic fracture mechanics for particulate solids” *Journal of Material Science*. Vol. 24, 1772-1776 (1989).
- ASTM D 5045, Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials (2007)
- Broek D. *Elementary Engineering Fracture Mechanics*, Martinus Nijhoff Publishers, La Haya (1984).
- Dagil G., Argon A.S., Cohen R.E. “Particle–size effects in craze plasticity of high-impact polystyrene”. *Polymer*. Vol. 36, 2173-2180 (1995)
- Donald A.M. *The Physics of Glassy. Polymers*, 2nd edition, R. N. Haward, R. J. Young, Eds. Chapman & Hall, New York (1997)
- ESIS-European Society for Integrity and Structure. “A Linear-Elastic Fracture Mechanics (LEFM) standard for determining K_{IC} and G_C for plastics Testing Protocol”. (1990).
- Fasce Laura A. “Comportamiento mecánico de polipropileno modificado con una poliolefina elastomérica”, Tesis doctoral INTEMA, UNMdP (2002).
- González Velazquez, Jorge Luis. *Mecánica de Fractura*. Ed. Noriega 2º Ed. 2004
- Griffith A.A. “The Phenomena of Rupture and Flow in Solids” *Philosophical Transactions A*. Vol. 221,163-198 (1921).
- Inglis C.E. “Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners” *Transactions of the Institute of Naval Architects*. Vol. 55, 219-241 (1913).
- Irwin G.R., “Structural aspects of brittle fracture” *Applied Materials Research*, 3, p.65 (1964).
- ISO/FDIS 17281:2002: “Plastics–Determination of fracture toughness (G_{IC} and K_{IC}) at moderately high loading rates (1 m/s)”.
- Kim G.-M., Michler G.H. “Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semicrystalline polymers: Part 1. Characterization of deformation processes in dependence on phase morphology”. *Polymer*. Vol. 39, 5689–5697 (1998a)
- Kim G.-M., Michler G.H. “Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semicrystalline polymers: Part 2. Characterization of deformation processes in dependence on phase morphology”. *Polymer*. Vol. 39, 5699–5703 (1998b)



-
- Kinloch A.J., Young, R.J. Fracture Behaviour of Polymers. Applied Science Publishers Ltd., London (1983)
 - Merz E.H., Claver G.C., Baer M.J. "Heterogeneous polymeric systems" Journal of Polymer Science. Vol. 2, 325-341 (1956)
 - Newman S., Strella S. "Stress-strain behaviour of rubber-reinforced glassy polymers", Journal of Applied Polymer Science. Vol. 9, 2297-2310 (1965)
 - Socrate S., Boyce M.C., Lazzeri A. "A micromechanical model for multiple crazing in high impact polystyrene". Mechanics of Materials. Vol. 33, 155-175 (2001)
 - Williams J. Fracture Mechanics of Polymers, Ellis Horwood Ltd., London, (1984).

Capítulo 3:
Materiales y técnicas experimentales

ÍNDICE

1. MATERIALES	85
1.1. Polipropileno (PP).....	85
1.2. Copolímeros Olefínicos de Bloque (OBC).....	88
1.3. Cenizas obtenidas de biomasa forestal.....	92
1.4. Agente de acoplamiento tipo silano.....	96
1.5. Ayudante de procesado.....	100
2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.....	103
2.1. Extrusión y parámetros de extrusión.....	104
2.2. Preparación de las placas mediante moldeo por compresión.....	109
2.3. Obtención y tipos de probetas.	111
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO.....	113
3.1. Medida del índice de fluidez (MFI).	113
3.2. Medida de la densidad de los compuestos mediante balanza hidrostática.	118
3.3. Caracterización térmica.	121
3.3.1. Estudio de propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)	121
3.3.2. Estudio de propiedades térmicas mediante balanza termogravimétrica (TGA)	123
3.3.3. Temperatura de flexión bajo carga (HDT).	125



3.4. Caracterización mecánica mediante la máquina universal de ensayos.	126
3.4.1. Ensayos de tracción.....	127
3.4.2. Ensayo de fractura cuasiestática o a baja velocidad.....	129
3.5. Caracterización mecánica mediante equipo de impacto instrumentado de caída de dardo.	130
3.5.1. Ensayo de caída de dardo.....	132
3.5.2. Ensayo de fractura en impacto.....	132
3.6. .Análisis morfológico y de mecanismos de deformación.....	133
3.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	133
3.6.2. Microscopía óptica (OM).....	135
3.7. Determinación de la dureza Shore.....	135
4. BIBLIOGRAFÍA.....	138

1. MATERIALES.

1.1. Polipropileno (PP)

Con la aparición de los catalizadores tipo “Ziegler- Natta” en la década de los años cincuenta se consiguió la síntesis de polímeros de alto peso molecular a partir del propileno, dando lugar a diferentes tipos de polipropileno. En 1957 Montecatini comercializó el primer PP isotáctico con el nombre de Moplen[®]. El PP isotáctico presentaba características similares al polietileno de alta densidad, pero con mayor temperatura de fusión, rigidez y dureza.

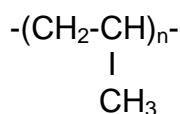


Figura 3.1. Esquema de la composición química del polipropileno.

La única presencia de carbono e hidrógeno en su composición Figura 3.1, implica tres aspectos muy importantes:

- Excelente resistencia química, puesto que no contiene grupos susceptibles de ataque, siendo únicamente sensible al ataque de los oxidantes muy enérgicos y a los disolventes halogenados y aromáticos.
- Buenas propiedades como aislante eléctrico derivadas de su apolaridad.
- Es inerte química y biológicamente.



La estructura espacial de la molécula de PP comercial es una hélice en la que los grupos metilo, debido a su volumen, están obligados a adoptar posiciones espaciales girados 120° respecto al anterior. El principal efecto de la forma helicoidal de las cadenas, es que entre las moléculas hay muchos huecos libres, ya que el volumen de los grupos metilo impide mayor empaquetamiento. Esto se traduce en otras dos propiedades características del PP, en primer lugar su baja densidad y en segundo lugar la facilidad con que los huecos pueden ser ocupados por partículas ajenas del tamaño adecuado, que no rompan su estructura cristalina y que mejoren alguna de sus propiedades (por ejemplo cargas inorgánicas).

Debido a sus altas prestaciones y a su bajo precio, el crecimiento en la producción del PP ha sido superior al de otros plásticos de alto consumo. A mediados de la década de los ochenta ocupaba ya el tercer lugar en cuanto a producción, tras el polietileno (PE) y el poli(cloruro de vinilo) (PVC). Actualmente representa el 19% de la producción europea de plásticos.

Al igual que ocurre con otras poliolefinas, existen numerosos procesos de obtención del PP dependiendo del tipo de reactor y de los diferentes catalizadores utilizados.

En concordancia con el auge experimentado en los últimos años, son muy numerosos los artículos científicos publicados sobre el PP, su estructura, morfología y propiedades, así como de sus copolímeros, mezclas y materiales compuestos.

Se trata de un polímero semicristalino, es decir, tiene dos fases distintas en su estructura molecular. Así, la fase cristalina está asociada a las propiedades estructurales (rigidez, dureza, tenacidad, resistencia a la tracción, etc.), a las

propiedades ópticas y a sus propiedades barrera; mientras que la fase amorfa está relacionada con las propiedades viscoelásticas y con la capacidad del material de absorber energía, es decir, con la resistencia al impacto.

El PP tiene unas propiedades reológicas tales, que le confiere una gran facilidad de orientación así como una muy alta resistencia a la fractura, lo que se traduce en un comportamiento óptimo durante su procesado industrial.

Es duro y tiene excelentes propiedades eléctricas, gran resistencia a agentes químicos y disolventes a temperatura ambiente. Dada su naturaleza semicristalina, sus propiedades mecánicas dependen fundamentalmente de su estructura molecular [Monasse B. 1995], de su estructura cristalina [Varga J. 1995] y de la macro-estructura inducida por el proceso de transformación [Fujiyama M. 1995].

En cuanto a las propiedades térmicas, a temperaturas elevadas, el PP puro tiende a oxidarse; por consiguiente, el homopolímero comercial suele contener estabilizantes que lo protegen durante la etapa de procesado. Como todos los polímeros semicristalinos, el polipropileno tiene dos temperaturas características: la temperatura de transición vítrea, T_g , situada alrededor de los 0°C , aunque se reportan variaciones de este valor entre -10°C [Maier C. 1998] y $+25^{\circ}\text{C}$ [Varga J. 1999], y la temperatura de fusión, T_m , situada entre 158 y 169°C .

En este estudio se ha utilizado un polipropileno isotáctico de nombre comercial Isplen® PP 070 G2M (Repsol YPF). Es un polipropileno homopolímero de fluidez media-alta, dirigido a aplicaciones de moldeo por inyección. Se caracteriza por presentar una buena procesabilidad, que permite un llenado fácil de los moldes y ciclos cortos. Sus principales propiedades según el fabricante se presentan en la tabla 3.1.



PROPIEDADES	VALOR
FÍSICAS	
Índice de fluidez (230°C, 2.16 kg)	12 g/10min
Densidad	0.905 g/cm ³
MECÁNICAS	
Módulo de flexión	1550 MPa
Impacto IZOD, con entalla (23°C)	4 kJ/m ²
Alargamiento en el punto de rotura	50%
TÉRMICAS	
Temperatura de flexión bajo carga (HDT)	85°C
OTRAS	
Dureza Shore D	68 grados

Tabla 3.1 Principales propiedades del Isplen[®] PP 070 G2M según el fabricante.

1.2. Copolímeros Olefínicos de Bloque (OBC)

Una de las desventajas respecto a las propiedades mecánicas del PP homopolímero, es su baja resistencia al impacto a bajas temperaturas. La transición dúctil-frágil suele ocurrir alrededor de temperatura ambiente y, por lo tanto, en el rango de un gran número de aplicaciones.

Habitualmente, se suele mejorar la tenacidad del PP mediante refuerzos elastoméricos, que consisten en añadir una segunda fase más dúctil (modificador de impacto), ya sea por mezcla o por copolimerización, que modifique sus

mecanismos de deformación. Los elastómeros poliolefínicos pueden actuar como modificadores de este tipo.

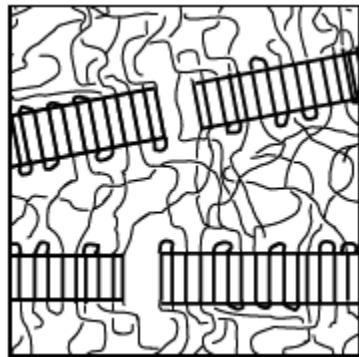
Estos polímeros son una de las familias de mayor crecimiento dentro del mercado de los elastómeros. Una de las aplicaciones más utilizadas de estos materiales es su uso como sustitución de los compuestos elastomero-termoplásticos olefínicos (TPE) basados en componentes estirénicos, policloruros de vinilo flexibles (f-PVC), termoplásticos vulcanizables (TPV) y cauchos termoestables.

Habitualmente, los elastómeros poliolefínicos basados en copolímeros de polipropileno emplean dentro de su estructura química moléculas de etileno como comonómero [Del Duca D. 1996, Monasse B. 1995]. Los copolímeros del PP se pueden clasificar en dos tipos diferentes según su secuencia química: en bloques, o al azar:

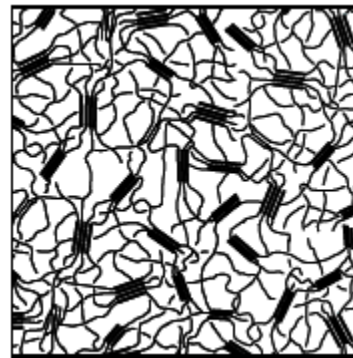
- Copolímero al azar (random EO), los monómeros forman cristales mixtos con una estructura cristalina compartida, o bien sólo cristaliza un comonómero y el otro es expulsado a la fase amorfa, con la consecuente reducción de la cristalinidad. Los copolímeros al azar se suelen conocer como **EPR** (ethylene-propylene rubber). Con contenidos de etileno superiores al 10%, se puede modificar propiedades como la rigidez, la deformación a rotura o la cristalinidad. Otro de los copolímeros al azar que se sintetiza a partir de los mismos comonómeros es el **EPDM** (ethylene-propylene-diene monomer). En este caso, además de unidades de etileno y propileno, se añade un monómero diénico que permite la reticulación y por lo tanto la obtención de un elastómero.



- Copolímeros en bloque (OBC), las secuencias de los dos comonómeros pueden ordenarse y cristalizar según lo haría el homopolímero respectivo. Los copolímeros de bloque poseen cadenas con bloques alternantes “duros” (secciones principalmente rígidas) y “blandos” (secciones elastoméricas).



a) OBC



b) Copolímero al azar

Figura 3.2. Esquema del ordenamiento de las cadenas moleculares en copolímeros de bloque (OBC) y al azar.

Recientemente se han realizado estudios que muestran que los copolímeros de bloque (OBC) poseen mejor adhesión al polipropileno que los copolímeros al azar con igual contenido de octano; además las fases de OBC se dispersan mejor formando dominios más pequeños; lo que mejora la resistencia al impacto de mezclas PP/OBC. En resumen, la bibliografía concluye que los polímeros OBC son más compatibles en matrices, como el polipropileno empleado en este estudio, que los copolímeros al azar análogos [Dias P. 2008, Kamdar A.R. 2009, Liu G. 2011].

En este estudio se ha elegido un copolímero olefínico de bloque INFUSE[®] D9507.10 fabricado por Dow Chemical cuyas características principales son:

PROPIEDADES	VALOR
FÍSICAS	
Índice de fluidez (190°C, 2.16 kg)	5 g/10min
Densidad	0.866 g/cm ³
MECÁNICAS	
Módulo de flexión	13.9 MPa
Alargamiento en el punto de rotura	1607 %
TÉRMICAS	
Temperatura de fusión	119 °C
OTRAS	
Dureza Shore A	59 grados

Tabla 3.2 Principales propiedades del INFUSE[®] D9507.10 según el fabricante.

Es un copolímero con gran fluidez en fundido, lo cual facilita su mezclado y su procesado, en un amplio espectro de condiciones de moldeo por inyección o procesado por extrusión. Para muchas aplicaciones es compatible con el polipropileno o polietileno. Debido a su baja densidad, éste material permite ayudar en el control de la resina en términos de coste de producción, ya que reduce la densidad y por tanto el peso del producto final, obteniéndose mejores ratios en la relación de las propiedades mecánicas frente a la densidad. Debido a



su estructura química, se puede procesar a temperaturas de servicio más altas que otros productos presentes en el mercado [Ares A. 2010a].

1.3. Cenizas obtenidas de biomasa forestal.

En este estudio se han seleccionado partículas de cenizas obtenidas a partir de biomasa forestal, en concreto de la combustión de madera de *Pinus Pinaster* en las instalaciones de Industrias del Tablero, S.A. (INTASA) en donde se genera este residuo característico de la industria maderera. La madera sufre una serie de transformaciones y mecanizados que produce restos de serrín, y este se emplea dentro del ciclo productivo, como combustible para el secado de la propia madera. Así pues, la combustión de serrín y viruta origina este tipo de cenizas.

Este trabajo se centró en el aprovechamiento de estas cenizas como relleno de una matriz reciclable y de perfil “commodity” , como es el caso del polipropileno. Además, se buscó el aprovechamiento de prácticamente todo el residuo de ceniza generado por la industria, lo cual implica un amplio rango de tamaño y diversidad de forma en las partículas.

La inclusión de rellenos como las cenizas en una matriz plástica causa profundos cambios en su procesabilidad. De igual manera, la adición de dichos agentes de acoplamiento afecta a las propiedades de flujo del polímero, pudiendo afectar a la dispersión y comportamiento de las cenizas dentro de la matriz. En estudios previos se evaluó el comportamiento reológico de los materiales compuestos de matriz de PP y cenizas [Pardo S.G., 2010, Ares Ana 2010b].

Para conocer la composición de las partículas se realizó un análisis semicuantitativo por fluorescencia de Rayos X. Los resultados muestran la composición química de las cenizas empleadas (tabla 3.3):

SiO ₂ (%)	30,3 ± 0,8
CaO (%)	16,5 ± 0,5
Al ₂ O ₃ (%)	12,9 ± 0,1
Fe ₂ O ₃ (%)	8,8 ± 0,3
K ₂ O (%)	6,9 ± 0,1
TiO ₂ (%)	3,1 ± 0,1
SO ₃ (%)	2,83 ± 0,07
MgO (%)	2,58 ± 0,02
P ₂ O ₅ (%)	1,575 ± 0,035
Na ₂ O (%)	1,195 ± 0,007
MnO (%)	0,856 ± 0,017
Cl (%)	0,500 ± 0,033
ZnO (%)	0,131 ± 0,006
CuO (%)	0,097 ± 0,003
BaO (%)	0,094 ± 0,005
SrO (%)	0,085 ± 0,003
ZrO ₂ (ppm)	391 ± 8
Rb ₂ O (ppm)	276 ± 7



Cr ₂ O ₃ (ppm)	215 ± 7
NiO (ppm)	162 ± 17
CoO (ppm)	74 ± 6
PPC (%)	11,5 ± 0,2

Tabla 3.3. Relación de la composición química de las cenizas empleadas.

En este caso, las cenizas se caracterizan por un contenido de sílice relativamente bajo, frente a otro tipo de cenizas estudiadas en la bibliografía de composición más homogénea, formadas por aluminio y silicio en un 90%.

Tras los resultados obtenidos cabe destacar el porcentaje de masa perdida por calcinación (PPC), con valores superiores al 10% en peso, y debida a la presencia de una fracción de materia orgánica como resultado de un proceso de combustión incompleto.

En todos los casos, la ceniza ha sido tamizada previamente por una criba de 400 μm para eliminar partículas de mayor tamaño. Tras analizar la ceniza en bruto que se emplea, mediante la técnica de granulometría láser se ha obtenido la distribución de tamaños de partícula de la ceniza. Tal como se aprecia en la tabla 3.4 y la Figura 3.3 siguientes, las partículas de ceniza empleadas se pueden clasificar en el rango de micropartículas, con un tamaño medio predominante de entre 20-200 μm .

Diámetro de partícula	Volumen (%)
< 0,6 μm	0,1
0,6 – 1 μm	0,4
1 – 2 μm	0,5
2 – 6 μm	0,8
6 – 20 μm	9,6
20 – 50 μm	25,6
50 – 60 μm	6,9
60 – 100 μm	20,1
100 – 200 μm	21,8
200 – 250 μm	4,2
250 – 500 μm	9,4
500 – 600 μm	0,6
600 – 1000 μm	0,0

Tabla 3.4. Datos de los diámetros de partículas presentes en las cenizas.

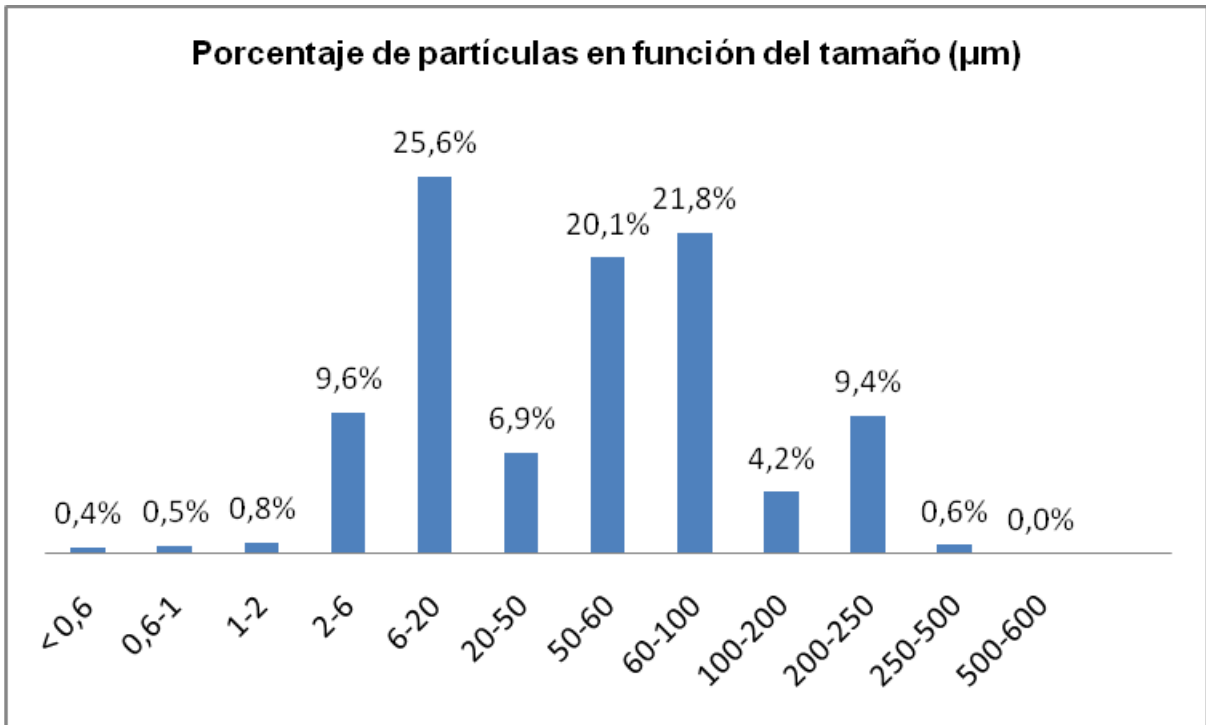


Figura 3.3. Representación de los datos de diámetros de partículas presentes en las cenizas.

1.4. Agente Acoplamiento tipo Silano

Cuando se mezclan polímeros con otros componentes, sean rellenos u otros polímeros no compatibles, en la mayoría de los casos se producen fuerzas de repulsión que provocan una pobre o nula adhesión entre los componentes. Para aumentar la adhesión entre el sistema polimérico y el relleno se pueden utilizar agentes de acoplamiento o compatibilizantes. Estos compatibilizantes mejoran la interacción entre la matriz y el relleno, además, producen una dispersión más fina del relleno en la matriz y morfologías más regulares y estables.

Los agentes de acoplamiento pueden ser reactivos o no reactivos. En el caso de que sean reactivos habrá interacciones químicas entre los componentes de la mezcla, formando enlaces covalentes, reduciendo o eliminando completamente los efectos de repulsión entre los mismos.

En este estudio se ha empleado un agente de acoplamiento tipo organosilano, cuya fórmula química general viene representada en la fórmula genérica siguiente:

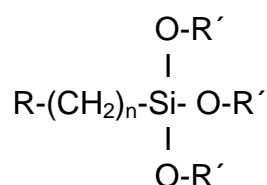


Figura 3.4. Esquema de la composición química del silano.

Donde $n=0-3$, el grupo representado por (OR') es un grupo hidrolizable como metoxi, etoxi o acetoxi, y R es un grupo orgánico funcional como amino, metacriloxi, epoxi, etc.

Es una molécula bifuncional, donde el grupo orgánico (R) es el que produce la reacción con el polímero y (OR') es un grupo que puede hidrolizarse para formar grupos silanos en solución acuosa, estos a su vez reaccionan con los grupos hidroxilo o reactivos del relleno, en este estudio la ceniza.

Los mecanismos de acción del organosilano como agente dispersante y como agente de acoplamiento se describen a continuación.

Mecanismo del organosilano como agente dispersante



Durante el tratamiento con silano, la reacción tiene lugar entre el grupo funcional del relleno (grupo OH) y los grupos alcoxi del silano que crean una superficie silano funcionalizada (Figura 3.5).

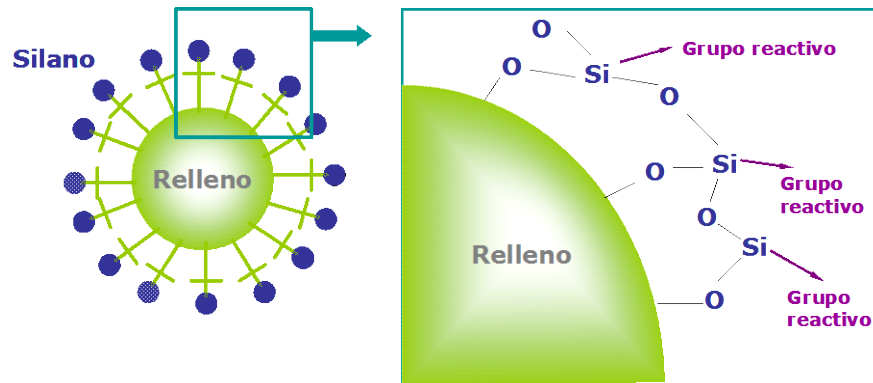


Figura 3.5. Representación de la modificación de la superficie del relleno con silanos.

La superficie del relleno funcionalizada mejora la compatibilidad con la matriz polimérica, vía reacción específica o reacción química, entre el polímero y el grupo organofuncional del silano. La funcionalidad del silano se deberá elegir en función de la matriz polimérica. El tratamiento del silano también crea una película protectora que previene la reaglomeración de las partículas de relleno.

Mecanismo del organosilano como agente de acoplamiento

De acuerdo con los mecanismos de adhesión interfacial reportados para los materiales compuestos [Maldas 1989, Plueddemann 1991, Mittal 1992], se han propuesto varias teorías para explicar los mecanismos de enlace interfacial del agente de acoplamiento silano. Estos son los responsables de la mejora de las

propiedades mecánicas, del aumento de estabilidad térmica y de la absorción de humedad de los materiales compuestos [George 2001].

En la teoría del enlace químico, las moléculas de silano bifuncional actúan como enlace entre el polímero y el relleno, mediante la formación de un enlace químico con la superficie de la partícula a través de un puente de siloxano, mientras que los grupos organofuncionales se enlazan con el polímero. Esta co-reactividad de la ceniza con el polímero, vía enlaces covalentes primarios, proporcionan continuidad molecular a través de la región de la interfase del material compuesto [Demjén 1999].

Existen determinados factores que afectan a la microestructura de un agente de acoplamiento, los cuales controlan las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos [Mittal 1992].

Los silanos organofuncionales más empleados son los trialcoxisilanos con un propileno situado entre el átomo de silicio y el grupo funcional. Actualmente se han sintetizado silanos con una estructura molecular que reemplaza el puente de propileno, proporcionando una elevada reactividad de los grupos Si-alcoxi.

En este trabajo, como agente de acoplamiento se empleó GENIOSIL[®] GF 96 (Wackers Silicones). Es un aminotrimetoxisilano [$(CH_3O)_3SiCH=CH_2$] que hidroliza en presencia de humedad formando silanoles, los cuales reaccionan con ellos mismos formando siloxanos. Por otro lado, el grupo amino (-NH₂) tiene una relativa miscibilidad con la matriz de PP.

Cuando la ceniza tratada con el agente de acoplamiento se seca, tiene lugar una reacción de condensación entre el silano y el grupo OH de la ceniza, formando



una capa de polisiloxano. Cuando la superficie de la ceniza está recubierta de silano en contacto con el polímero, los grupos reactivos de la superficie reaccionan con los grupos funcionales presentes en el polímero.

1.5. Ayudante de procesado

En general, todos los materiales poliméricos necesitan aditivos para ser transformados. Estos deben ser eficientes en su función, estables bajo las condiciones de procesado y en las condiciones de servicio y no afectar negativamente a las propiedades del polímero [García – Martínez 2004].

Se entiende por aditivo, aquella, o aquellas sustancias que no modifican la estructura molecular propiamente dicha de la matriz polimérica, ya que permanecen físicamente dispersas sin perturbar la estructura química del polímero [Mascia 1989, Hummel 2002].

Las propiedades físicas de un polímero pueden alterarse considerablemente mediante la incorporación de aditivos. Según su función principal se pueden clasificar en:

- Aditivos que facilitan las condiciones de procesado (estabilizantes, lubricantes, promotores de flujo, etc.)
- Modificadores de las propiedades mecánicas (plastificantes, cargas reforzantes, etc.)
- Aditivos que disminuyen el coste de las formulaciones (cargas pulverulentas, diluyentes, etc.)

- Modificadores de las propiedades superficiales (agentes antiestáticos, agentes antibloqueo, etc.)
- Modificadores de propiedades ópticas (pigmentos, colorantes, etc.)
- Aditivos antienviejecimiento (antioxidantes, fotoestabilizantes, fungicidas, etc.)
- Otros (retardantes a la llama, agentes espumantes, etc)

Respecto a los ayudantes de procesado mejoran la transformación, mediante extrusión o inyección, de los materiales compuestos polipropileno – relleno mineral, pueden aumentar la velocidad de producción, disminuir fenómenos de degradación durante el procesado, etc.

Las poliolefinas generalmente se extruyen alrededor de los 200°C, a temperaturas más altas se favorecen procesos de degradación térmica que pueden afectar a las propiedades finales del material. En este caso se utilizó un lubricante como ayudante de procesado, para disminuir la viscosidad de la mezcla polipropileno/ceniza a la temperatura de extrusión y disminuir la fuerza de torque necesaria para su procesado. La utilización de un lubricante efectivo aumenta el rendimiento de la extrusora y permite reducir las temperaturas de las zonas de la extrusora, además de reducir fracturas en el fundido que pueden producir imperfecciones en la superficie de las piezas.

Los aditivos ayudantes de extrusión más utilizados son esteáricos metálicos y ceras, o combinaciones de ambos. Los ácidos grasos de cadena larga actúan como lubricantes internos, reduciendo la fricción entre partículas (graza o polvo), con polímeros polares como las poliamidas o el policloruro de vinilo. Con polímeros apolares como las poliolefinas, actúan, dada su baja compatibilidad,



como lubricantes externos, disminuyendo las fuerzas de fricción y la abrasión con las superficies metálicas en contacto con el flujo del polímero fundido [Hans Z. 2001].

Como ayudante de procesado se empleó el DYNAMAR[®] FX-5911 (Dyneon, 3M Group), es un lubricante sólido para materiales compuestos con matriz termoplástica que contiene fluoropolímeros en su composición química. El resultado de la utilización de este ayudante de procesado, es una disminución del torque en la extrusora y por tanto, un aumento en la velocidad de extrusión, disminuyendo el tiempo de residencia del material dentro de la extrusora y evitando degradaciones térmicas no deseadas.

2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

La obtención de los distintos materiales compuestos PP/OBC/ceniza, así como las probetas utilizadas en los distintos ensayos realizados en este estudio, se puede resumir en el diagrama de flujo representado en la Figura 3.6.

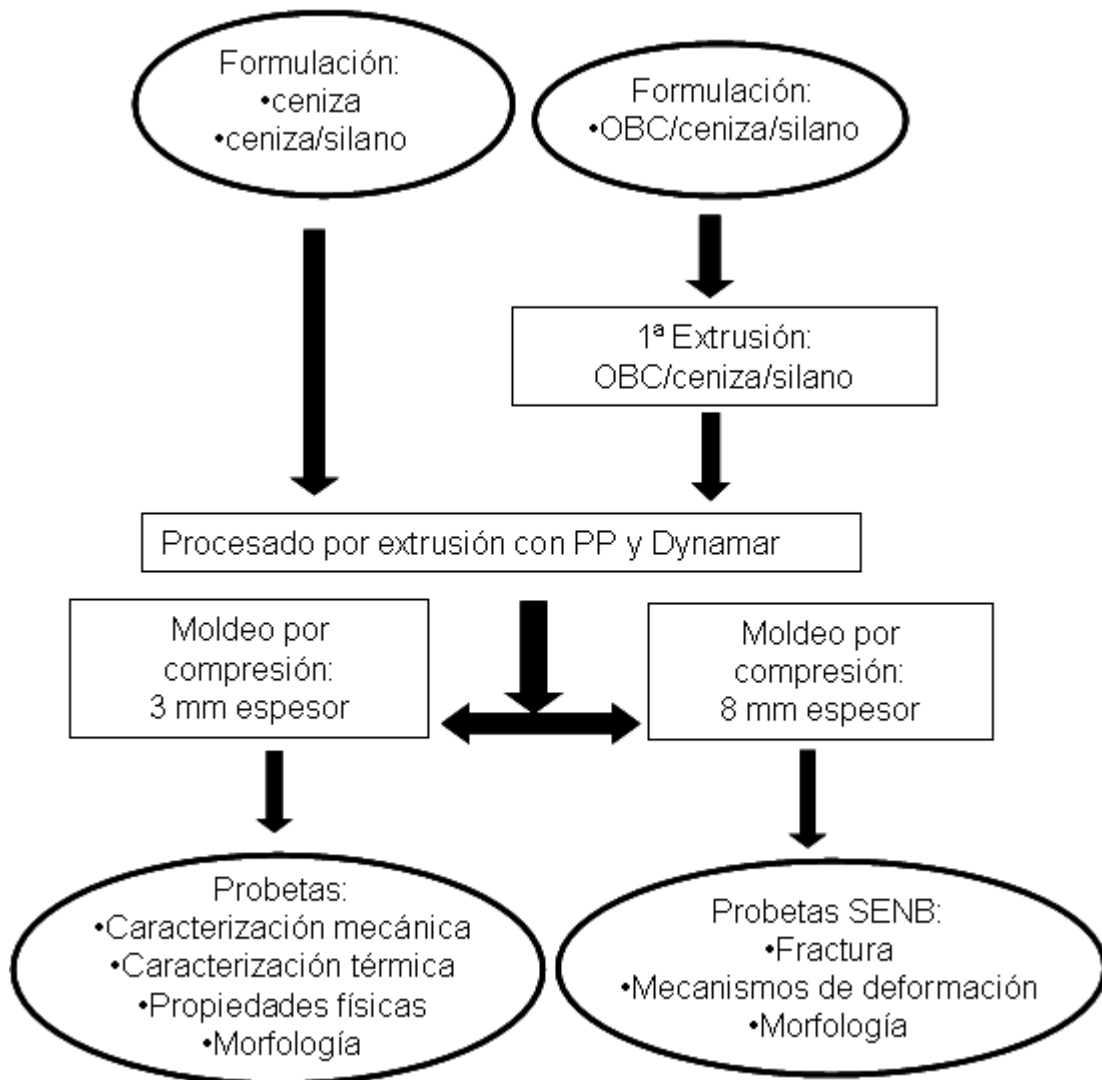


Figura 3.6. Esquema de la preparación de probetas, ensayos y formulaciones empleadas.



A continuación, se presenta la relación de las técnicas de procesado empleadas para la obtención de los materiales compuestos, indicando las principales características de cada una de ellas.

2.1. Extrusión y parámetros de extrusión

La extrusión es un proceso continuo que produce semielaborados a partir de polímeros en forma de granza o polvo. La extrusora es la parte común a todas las instalaciones de extrusión y a los procesos que se fundamentan sobre ella.

En este trabajo se utilizó una extrusora de laboratorio para la preparación de las distintas formulaciones de materiales compuestos en forma de granza. En la Figura 3.7 se muestra una fotografía de la misma.



Figura 3.7. Fotografía de línea de extrusión Brabender DSE 20

Una extrusora se compone de diferentes partes, como son la tolva, husillo, sistema de calefacción/refrigeración y boquilla.

El husillo de la extrusora desempeña multitud de funciones, como cargar, transportar, fundir y homogeneizar el fundido, y por ello es considerado como la pieza clave de la extrusora. Habitualmente tiene varias zonas, con diferentes geometrías, que permiten transformar la mayoría de termoplásticos en condiciones térmica y económicamente satisfactorias. En la zona de alimentación se produce la carga del material todavía sólido y empieza su fundido y transporte. En la zona de plastificación el material es fundido completamente y compactado gracias a la profundidad de filete cada vez menor. En la zona de descarga se homogeniza el material y se le da la forma deseada a través de la boquilla.

Una magnitud característica de gran importancia, es la relación entre la longitud y el diámetro exterior del husillo, L/D . Este cociente determina la capacidad de plastificación del husillo.

Independientemente del diseño que presenten, hay una serie de condiciones que deben cumplir todos los husillos y, por ende, todas las extrusoras:

- Permitir un transporte constante, sin grandes pulsaciones.
- Producir una masa fundida térmica y mecánicamente homogénea.
- Permitir la transformación del material por debajo de su límite de degradación térmica o mecánica.

La fusión del material dentro de la extrusora no tiene lugar únicamente gracias a la fricción, sino también gracias al aporte externo de calor. De esto se encarga el sistema de calefacción. La extrusora se halla dividida en varias zonas, que pueden



calentarse o enfriarse de forma independiente. De este modo se consigue la distribución de temperaturas deseada en el cilindro.

Se empleó una extrusora Brabender de doble tornillo modelo DSE 20 para procesar la formulación en forma de granza. Sus principales características se presentan en la tabla 3.5.

BRABENDER DSE 20	
Nº tornillos	2
Sentido de giro	Corrotante
Diámetro tornillo	20mm
Largo tornillo	795mm
Nº zonas de calefacción	6
Momento giro tornillo	máx. 40Nm
Rango de temperatura	máx. 400 °C
P trabajo recomendada	100/120 bar
Tipo de refrigeración	Agua

Tabla 3.5. Principales características de la extrusora Brabender DSE 20

La configuración de los husillos de la extrusora Brabender DSE 20 está representada en la Figura 3.8. Se trata de husillos engranados en los que existen dos zonas para alimentación y dos zonas de desgasificación situadas a continuación de las zonas de compresión del material.

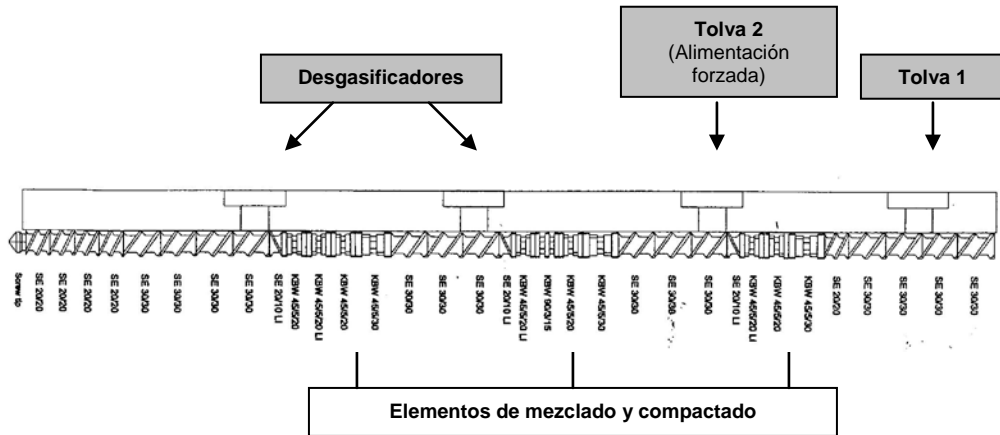


Figura 3.8 Esquema del tornillo empleado en la extrusión.

La tolva se encarga de alimentar a la extrusora con el material que se ha de transformar. Como habitualmente los materiales en polvo (como las cenizas) deslizan mal, en este sistema de extrusión se ha introducido una segunda tolva de alimentación forzada de tornillo vertical para alimentar las partículas del relleno. La diferencia de densidades entre el PP y la ceniza es considerable, y la alimentación de ambos componentes desde una misma tolva puede provocar la decantación de los materiales, no asegurándose la correcta dosificación de los mismos a la extrusora.

Las formulaciones de los materiales compuestos PP/ceniza, con y sin silano, se realizaron a una temperatura de extrusión de 180 °C.

En las mezclas ternarias PP/OBC/ceniza, se realizó una primera extrusión entre el copolímero y las cenizas tratadas con silano en las proporciones en peso, OBC:cenizas, de 1:1, 1:2 y 1:3 (correspondientes a las formulaciones 80/10/10s, 70/10/20s y 60/10/30s respectivamente).



La mezcla por extrusión previa se realizó a una temperatura de 180 °C y a continuación, se realizó una segunda extrusión también a una temperatura de 180°C, añadiendo el polipropileno y el ayudante de procesado hasta obtener la formulación deseada.

Antes de extruir los materiales compuestos, en trabajos previos [Pardo S.G. 2010], se utilizó un mezclador discontinuo para conocer de forma aproximada la reología en fundido de las mezclas polipropileno y ceniza. Se obtuvieron los parámetros de torque en función del tiempo a diferentes velocidades de giro de los tornillos, lo que permitió determinar las condiciones iniciales de extrusión de las formulaciones (temperatura y velocidad de husillos).

También permitió evaluar la efectividad del silano seleccionado durante el mezclado. Estas primeras mezclas fueron preparadas en un mezclador discontinuo de doble husillo (Brabender 50 EHT).

Las distintas formulaciones extruídas para este estudio de los materiales compuestos PP/OBC/cenizas, se detallan en la tabla 3.6.

Muestra	Polipropileno (%)	OBC (%)	Ceniza (%)	Silano (% ceniza)
90/10	90	-	10	-
80/20	80	-	20	-
70/30	70	-	30	-
90/10s	90	-	10	0,1
80/20s	80	-	20	0,1

70/30s	70	-	30	0,1
80/10/10s	80	10	10	0,1
70/10/20s	70	10	20	0,1
60/10/30s	60	10	30	0,1

Tabla 3.6. Composición de las formulaciones preparadas para el estudio.

2.2. Preparación de las placas mediante moldeo por compresión

A partir de los gránulos o “pellets” de las formulaciones obtenidas por extrusión, con distintos contenidos de ceniza, se efectuó el conformado de placas mediante moldeo por compresión. Para ello se usó una prensa hidráulica E.M.S (ver Figura 3.9) con moldes calefactados disponible en las instalaciones de la Universidad de Mar de Plata (UNdMP) y una prensa de platos calientes de laboratorio, modelo IQAP-LAP PL-15, en las instalaciones del laboratorio de plásticos de la UDC.



a)



b)

Figura 3.9. Prensa hidráulica E.M.S. (a) y prensa IQAP-LAP (b) empleadas en la preparación de probetas.

Dependiendo de los ensayos a realizar, se prepararon placas de dos espesores diferentes (3 y 8 mm), de 200 mm de largo y 150 mm de ancho.

Se calentaron los moldes hasta una temperatura de 200 °C, previamente se aplica una película de silicona que actúa como agente desmoldeante.

La cantidad necesaria de material se colocó en el molde hembra, luego se acercaron los moldes, cerrando la prensa y manteniéndola sin carga durante 10 minutos a una temperatura de 200 °C. Transcurrido ese tiempo, se aplicó una carga constante de entre 45 y 50 bares, durante 20 minutos y un posterior enfriamiento, mediante circulación de agua, hasta que el material alcanzó una temperatura de 30-35 °C (25 minutos). Luego se desmoldeó la placa terminada.

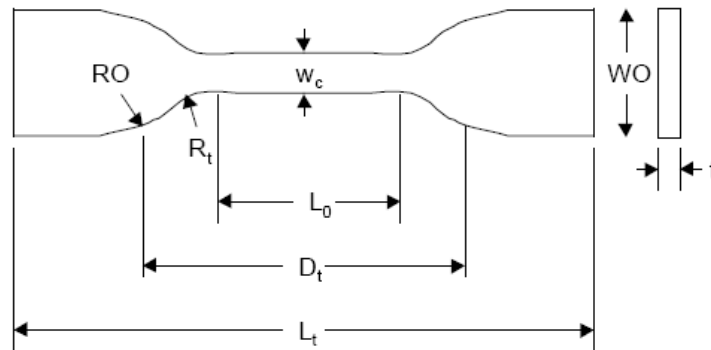
Para evitar el alabeo en las placas, producto de la velocidad de enfriamiento alta y del enfriamiento no uniforme, se les realizó un tratamiento térmico posterior para

relajar las tensiones del material. Éste tratamiento térmico consistió en mantener las placas a 100 °C, dentro de la prensa sin carga durante 3 horas y luego enfriarlas de forma natural hasta temperatura ambiente.

2.3. Obtención y tipos de probetas.

Una vez obtenidas las placas, se llega a la última etapa de preparación de las probetas, donde se mecanizaron con distintas dimensiones, según los diferentes ensayos a realizar.

A partir de las placas de 3 mm de espesor, se obtuvieron mediante fresado mecánico, probetas con forma de halterio, tipo IV, (Figura 3.10), para la realización de los ensayos de tracción según norma ASTM 638.



$$L_0 = 33 \text{ mm}$$

$$W_O = 19 \text{ mm}$$

$$L_t = 115 \text{ mm}$$

$$R_O = 25 \text{ mm}$$

$$D_t = 64 \text{ mm}$$

$$R_t = 14 \text{ mm}$$

$$w_c = 6 \text{ mm}$$

$$t = 3 \text{ mm}$$

Figura 3.10. Probeta de tracción tipo IV según norma ASTM D 638.



Sobre las placas de 8 mm de espesor, se cortaron tiras de alrededor de unos 16 mm de ancho, cumpliendo las dimensiones que recoge la norma ASTM D 5045 para realizar los ensayos de fractura.

Una vez cortadas, para obtener las probetas tipo SENB (Single Edge Notch Bending) se procedió al entallado de las mismas. Para cada corte de la placa, se realizaron tres entallas, tal como recoge la Figura siguiente, obteniéndose dos probetas válidas y optimizando la cantidad de material disponible.

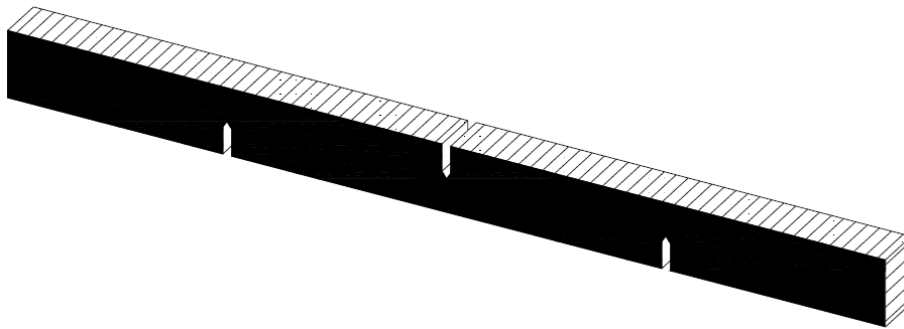


Figura 3.11. Probetas de fractura tipo SENB según norma ASTM D 5045.

Para el entallado de las probetas se emplearon entalladoras de disco y orbitales, realizando una entalla aguda. Finalmente, se realizó un corte manual con un cutter, para aumentar la agudeza de la entalla.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO

En este apartado se describen las principales técnicas de caracterización y los ensayos normalizados realizados para el estudio de los materiales compuestos, esto es, propiedades reológicas, ensayos de análisis térmico, mecánico y otros ensayos de caracterización empleados.

3.1. Medida del índice de fluidez (MFI).

Dado que uno de los objetivos de este estudio es obtener materiales procesables mediante las técnicas de transformación habituales para los polímeros termoplásticos (moldeo por extrusión, inyección o compresión), es necesaria una caracterización reológica básica que informará sobre la procesabilidad de las distintas formulaciones. Dicha caracterización fue realizada mediante la medida del índice de fluidez o MFI.

Los medidores de índice de fluidez en resinas termoplásticas, son básicamente viscosímetros capilares. El cálculo del índice de fluidez se basa en la cantidad de materia prima que es extruida a través de un orificio calibrado, a una temperatura y bajo una carga dada, parámetros especificados en las normas internacionales correspondientes.

Para determinar el índice de fluidez, se empleó el equipo Melt Flow Tester 2000 (CEAST) (ver Figura 3.12), según norma UNE EN ISO 1133.



Habitualmente el índice de fluidez (MFI) se reporta como el índice de fluidez en masa (MFR), expresado en gramos por 10 minutos y se calcula según la ecuación

3.4.

$$MFR(\theta, m_{nom}) = \frac{A \cdot t_{ref} \cdot l \cdot \rho}{t} = \frac{427 \cdot l \cdot \rho}{t}$$

Ecuación 3.4. Obtención del índice de fluidez (MFI) en masa (MFR).

Donde

MFR , es el índice de fluidez en masa, en g;

θ , es la temperatura de ensayo, en °C;

m_{nom} , es la carga nominal, en kg;

A , es la sección transversal media del pistón y del cilindro en cm^2 (0.711cm^2);

t_{ref} , es el tiempo de referencia, en s (10 min);

t , es el tiempo de medición predeterminada, en s;

l , es la distancia predeterminada recorrida por el pistón, en cm;

ρ , es la densidad del producto fundido a la temperatura del ensayo, en g/cm^3 .

El equipo toma un mínimo de 10 puntos para cada medida y reporta el valor medio. Para cada muestra se han realizado tres ensayos, a partir de los cuales se calcula el valor medio del índice de fluidez.



Figura 3.12. Equipo medidor Melt Flow Tester 2000.

Se midió el MFI del polipropileno puro y de cada una de las formulaciones de los materiales compuestos PP/OBC/ceniza bajo norma, a 230°C y 2.16 kg. Además también se determinó el valor para el copolímero OBC a 190°C y 2.16 kg, porque al ser mucho más fluido que los materiales compuestos no se pudo ensayar bajo norma, a la temperatura de 230°C.

A priori se conoce que la adición de copolímeros y rellenos altera los valores de índice de fluidez de las matrices termoplásticas, inversamente proporcional a la viscosidad del material en estado fundido, y por tanto, afecta la procesabilidad de los materiales. La viscosidad en fundido de los polímeros suele aumentar con la incorporación de rellenos rígidos dependiendo de su contenido, forma y tamaño de las partículas y su interacción interfacial.



El incremento de la viscosidad puede llegar a ser problemático para moldear los materiales mediante técnicas convencionales como la inyección que requiere viscosidades bajas [Nielsen, L.E. 1978].

A continuación en la tabla 3.8, se resumen los valores de índice de fluidez (MFI) obtenidos para cada uno de los compuestos desarrollados:

Muestra	MFI (g/10min)
PP	10,1 ± 0,4
OBC	4,5 ± 0,1*
90/10	5,9 ± 0,4
80/20	6,4 ± 0,4
70/30	5,7 ± 0,2
90/10s	8,0 ± 0,1
80/20s	6,4 ± 0,2
70/30s	5,8 ± 0,1
80/10/10s	9,9 ± 0,7
70/10/20s	9,7 ± 0,2
60/10/30s	9,3 ± 0,2

* Medido a 2.16kg, 190 °C

Tabla 3.7. Valores de MFI de los materiales estudiados a 2.16kg, 230 °C.

Tal como se esperaba, los valores de índice de fluidez del polipropileno disminuyen con la incorporación de las cenizas en las formulaciones de

compuestos binarios sin silano. Las partículas de cenizas provocan restricciones a la fluidez de la matriz en estado fundido, debido a la fricción interfacial y al aumento de las interacciones entre las partículas rígidas, que en su conjunto provocan este descenso del MFI. [Wu J.S. 2000]. Con 20% de cenizas se obtiene un descenso menor del valor de fluidez.

El tratamiento de las partículas de cenizas con el silano aumenta el valor del MFI. El efecto es mayor en los materiales compuestos con concentraciones del 10% en peso de cenizas, en donde se reduce la viscosidad a valores cercanos a la matriz de polipropileno pura. Esto es debido a que el agente de acoplamiento mejora en la dispersión de las partículas dentro de la matriz y actúa como lubricante interno, de modo que se incrementa la fluidez de los materiales compuestos.

Para los compuestos PP/OBC/cenizas, los valores de MFI son todavía mayores y similares al valor del PP. En los materiales que incorporan OBC, el descenso en el valor del MFI con el contenido de cenizas es muy pequeño, lo que permitiría el moldeo por inyección de todas las formulaciones PP/OBC/cenizas en condiciones similares a la matriz de polipropileno virgen.

La adición del OBC, con una viscosidad mucho menor que el PP a la temperatura de los ensayos, aumenta la fluidez de los compuestos. Este efecto es posible gracias a la capa elastomérica de OBC alrededor de la partícula de ceniza; lo que previene el contacto directo de una partícula rígida y dura con la matriz.

Por otro lado, la fase de OBC disperso es miscible con el polipropileno y también contribuye a disminuir la viscosidad en fundido de la matriz. De esta forma, el efecto de la incorporación del OBC es capaz de minimizar el aumento de la



viscosidad de los materiales fundidos, debida a la incorporación de un relleno como las cenizas.

Incorporando las cenizas a la matriz de PP en dos pasos, de manera que se formen estructuras piel-núcleo donde las partículas rígidas están recubiertas con una capa de OBC, se reduce la viscosidad en fundido del material compuesto, aún incluyendo porcentajes importantes de relleno, mejorando notablemente la procesabilidad de los nuevos materiales compuestos diseñados. [Ou Yu Chun. 1999]

3.2. Medida de la densidad de los compuestos mediante balanza hidrostática.

La balanza hidrostática esta diseñada para medir la densidad de los materiales. Mediante la balanza hidrostática se puede medir el peso del sólido en el aire, así como en el líquido en el que se encuentra inmerso, de este modo calcular la densidad de un sólido a través de la ecuación:

$$\rho = \frac{W_{(aire)} \cdot \rho_{(fluido)}}{W_{(aire)} - W_{(fluido)}}$$

Ecuación 3.5. Obtención de la densidad.

Donde,

$W_{(aire)}$, es el peso en el aire

$W_{(fluido)}$, es el peso dentro del fluido

$\rho_{(fluido)}$, es la densidad del fluido de inmersión

ρ , es la densidad del material

Un factor importante a tener en cuenta es que la densidad del líquido varía con la temperatura, el cambio en la densidad por °C está en torno al 0.02% para el caso del agua destilada. Por lo tanto, siempre es necesaria la medida de la temperatura del líquido mediante un termómetro. Se utilizaron datos tabulados para la corrección de este factor.

Para medir la densidad de los materiales compuestos, se ha empleado una balanza analítica modelo Sartorius YDK 01 (precisión 0.1mg) con un dispositivo para la medida de densidades, tal y como se aprecia en la Figura 3.13, según recomendaciones de la norma ISO 845.



Figura 3.13. Balanza hidrostática empleada.

La densidad está directamente relacionada con el volumen libre del material. De este modo un aumento en la densidad del material produce una disminución en su volumen libre.



A partir de ensayos de picnometría se determinó para la densidad de las cenizas, un valor de $2,20 \text{ g/cm}^3$. Con los datos de densidades de los materiales utilizados, se calculó el porcentaje en volumen de los compuestos y la densidad teórica de los compuestos y se comparó con los valores experimentales medidos en la balanza. (Tabla 3.8).

Muestra (% peso)	Cenizas (% peso)	Cenizas (% vol)	ρ (g/cm^3)	ρ teórica (g/cm^3)
PP	-	-	$0,906 \pm 0,008$	0,905
OBC	-	-	$0,870 \pm 0,008$	0,886
Cenizas	-	-	2,20	-
90/10	10	4,37	$1,026 \pm 0,006$	0,96
80/20	20	9,33	$1,029 \pm 0,004$	1,03
70/30	30	14,99	$1,094 \pm 0,013$	1,10
90/10s	10	4,37	$1,004 \pm 0,006$	0,96
80/20s	20	9,33	$1,047 \pm 0,005$	1,03
70/30s	30	14,99	$1,057 \pm 0,009$	1,10
80/10/10s	10	4,35	$0,918 \pm 0,032$	0,96
70/10/20s	20	9,28	$0,998 \pm 0,000$	1,02
60/10/30s	30	14,91	$1,045 \pm 0,006$	1,09

Tabla 3.8. Valores de densidad de los materiales estudiados.

Los valores de densidad obtenidos experimentalmente se acercan con aceptable precisión, a los valores teóricos previstos.

3.3. Caracterización térmica.

Con el fin de determinar las propiedades térmicas de los nuevos materiales, se han empleado diferentes técnicas de análisis térmico que se describen a continuación. La discusión de los resultados obtenidos se realiza a lo largo del capítulo 5 de esta memoria.

3.3.1. Estudio de propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Un calorímetro diferencial de barrido mide la diferencia entre el flujo de calor suministrado a una muestra objeto de estudio y una referencia, expuestas ambas al mismo programa de temperaturas.

Se ha empleado un calorímetro de flujo de calor, que consta de dos portamuestras, en uno de los cuales se coloca la muestra objeto del estudio, mientras que el otro actúa de referencia.

El DSC 2010 de TA Instruments, empleado en este trabajo, está provisto de un intracooler que permite alcanzar temperaturas subambiente; sus principales características técnicas se presentan en la tabla 3.9.

Ruido línea de base	0.5 μ W
Precisión calorimétrica	1%



Velocidad calentamiento	0.1 a 500 °C/min
Volumen disponible para la muestra	10 mm ³
Gas de purga	Nitrógeno

Tabla 3.9. Principales datos técnicos del calorímetro DSC 2010 TA Instruments.

Todos los análisis se realizaron con cápsulas de aluminio y utilizando muestras del orden de 10 mg, bajo atmósfera inerte de nitrógeno a un caudal de 25 mL.min⁻¹.

Aunque el analizador DSC permite realizar ensayos isoterms (manteniendo constante la temperatura de la muestra) y ensayos dinámicos, se seleccionaron estos últimos para realizar el análisis térmico de los materiales compuestos.

El programa de ensayos utilizado incluyó un primer calentamiento de la muestra para borrar su historia térmica, un ciclo de enfriamiento desde el fundido seguido de un segundo calentamiento, como se detalla más adelante. Tanto la velocidad de calentamiento como de enfriamiento fue de 10°C.min⁻¹ y el intervalo de temperaturas de los ensayos entre 30 y 210°C.

Las temperaturas de fusión, T_m , y cristalización, T_c , se midieron en el máximo de la endoterma de fusión, obtenida en el barrido de calentamiento y en el mínimo de la exoterma, obtenida en el proceso de enfriamiento, respectivamente. La entalpía de la transición, ΔH , se determinó como el área bajo el termograma tomando como límites las desviaciones correspondientes a la línea de base (inferior y superior).

El nivel de cristalinidad del PP, tanto en los procesos de fusión como en los de cristalización, se calculó mediante la relación entre la entalpía (ΔH) normalizada por la masa de PP de la muestra, y la entalpía asociada al polipropileno isotáctico

100% cristalino (ΔH_{100}), donde ΔH_{100} toma el valor de 195.0 J.g^{-1} [Fatou JG 1971].

Así, α , valor de la cristalinidad de material, se calculó según la ecuación 3.4.

$$\alpha = (\Delta H / \Delta H_{100}) \cdot 100$$

Ecuación 3.6. Obtención de porcentaje de cristalinidad, α .

El proceso de cristalización depende, no solamente de las características moleculares del polímero, sino también de la historia térmica impuesta. Por esto, todas las muestras se mantuvieron por encima de la temperatura de fusión durante un periodo de tiempo suficiente, eliminando la historia térmica del fundido, previa a la cristalización del polipropileno. Para ello, se mantuvieron a una temperatura de 210°C durante 5 minutos antes de iniciar el barrido de enfriamiento [Marco C. 2002], de esta manera se pueden comparar los datos obtenidos de las diferentes muestras durante el enfriamiento y el segundo calentamiento, ya que todas poseen la misma historia térmica.

3.3.2. Propiedades térmicas mediante balanza termogravimétrica (TGA)

La balanza termogravimétrica permite el estudio de la degradación térmica del material en diferentes atmósferas, así como el cálculo de la masa residual obtenida a una temperatura determinada.



Durante el ensayo, la termobalanza registra cómo varía el peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo, dependiendo de si se trata de un ensayo dinámico o isotérmico.

La velocidad de calentamiento tiene una fuerte influencia en la forma del termograma. En el caso de alta velocidad de calentamiento, la temperatura de descomposición se incrementa, debido al empaquetamiento y consiguiente inhibición de la difusión libre de los gases. A bajas velocidades de calentamiento, la temperatura de la muestra es más uniforme y la difusión de los gases producto de la degradación pueden, dentro de la muestra, bajar la temperatura de descomposición.

Para este estudio se ha empleado un analizador termogravimétrico TGA 7 (Perkin Elmer).

La TGA 7 está compuesta principalmente por dos elementos: una microbalanza y un horno. La microbalanza es extremadamente sensible, capaz de detectar cambios de masa tan pequeños como $0.1\mu\text{g}$, con una capacidad máxima de 1300mg .

El horno permite trabajar desde la temperatura ambiente hasta 900°C y con velocidades de calentamiento entre $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en incrementos de $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

El estudio de degradación térmica se basó en ensayos dinámicos donde las condiciones experimentales fueron predefinidas y mantenidas para poder comparar con fiabilidad, las curvas de los distintos termogramas. Las muestras de masa de entre $10\text{-}12\text{ mg}$, aproximadamente, se sometieron a una rampa de calentamiento, a velocidad de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y el rango de temperaturas de entre temperatura

ambiente y 600 °C. Aunque el equipo permite realizar los ensayos en atmósfera de oxidantes o inerte, en este caso el estudio de degradación se realizó en atmósfera de argón (inerte).

La discusión de los resultados obtenidos se presentan en el capítulo 5.

3.3.3. Temperatura de flexión bajo carga (HDT).

Para determinar la temperatura máxima de uso de los nuevos materiales compuestos se midió la temperatura de flexión bajo carga (HDT) de las distintas formulaciones.



Figura 3.14. Equipo medidor HDT.

Las probetas (de dimensiones 80x10x3 mm en este estudio), sumergidas en un baño de aceite de silicona, se someten a una carga constante en la posición plana, bajo una sollicitación de flexión en tres puntos. Esto produce en la muestra



un esfuerzo de flexión cuyo valor viene definido por la norma UNE-EN ISO 75:2005.

Durante el ensayo las probetas son calentadas a una velocidad uniforme de $120^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. La temperatura HDT es aquella a la cual se produce la deformación en flexión especificada por la norma del ensayo.

La discusión de los resultados obtenidos se presenta en el capítulo 5.

3.4. Caracterización mecánica mediante máquina universal de ensayos.

La máquina universal de ensayos fue utilizada para estudiar el comportamiento mecánico de los materiales compuestos sometidos a distintas sollicitaciones mecánicas.

Se han realizado ensayos mecánicos en tracción y fractura cuasiestática (a baja velocidad). Para ello se emplearon dos máquinas universales de ensayos de características similares, un equipo INSTRON 5566 disponible en el Laboratorio de Polímeros de la UDC y un equipo INSTRON 4467 (Figura 3.15), en el Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP).



a)



b)

Figura 3.15. Máquina Universal de ensayos Instron 4467 (a) y 5566 (b).

3.4.1. Ensayos de tracción

El ensayo de tracción uniaxial es el método de ensayos más utilizado en la caracterización de propiedades mecánicas de los materiales. En un ensayo de tracción, la probeta se alarga a lo largo de su eje principal, a velocidad constante, hasta la rotura. Durante el ensayo, se mide la fuerza soportada por la probeta (F) y el alargamiento que sufre la misma (ΔL).

A partir de estos datos y teniendo en cuenta el área transversal de la probeta (A), se puede calcular el esfuerzo o tensión que está experimentando la muestra mediante la ecuación 3.7.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Ecuación 3.7.



Por lo general, la deformación sufrida por el material se mide en porcentaje según la ecuación 3.8:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100$$

Ecuación 3.8.

Donde L_0 , es la longitud inicial de la probeta y $\Delta L = L - L_0$, es el alargamiento de la probeta en cada instante.

Así pues, para cada probeta ensayada se obtiene la curva tensión-deformación correspondiente resultante de la representación cartesiana de dichos valores.

Normalmente, en los primeros instantes del ensayo de tracción, la tensión y la deformación son directamente proporcionales. En estos puntos se verifica la ley de Hooke ($\sigma = E \cdot \varepsilon$) y la constante de proporcionalidad es el módulo elástico o de Young (E). En el gráfico tensión frente deformación, el módulo viene representado por el valor de la pendiente inicial de la curva.

El punto de fluencia marca el límite elástico del material, es decir, la deformación máxima que puede sufrir el material de forma reversible (deformación elástica).

Por encima del punto de fluencia, la deformación sufrida por el material se denomina deformación plástica y la probeta no recuperará su forma original aunque la tensión deje de ser aplicada. Si se sigue aplicando fuerza, el material finalmente rompe o desgarra (punto de rotura).

A partir del ensayo de tracción, y las correspondientes curvas tensión frente a deformación, se puede determinar el módulo de Young (E), la tensión (σ_y) y la deformación (ε_y) en el punto de fluencia (si lo posee), y la tensión (σ_b) y la deformación (ε_b) en el punto de rotura.

En este estudio, se emplearon probetas de dimensiones normalizadas, tipo halterio mecanizadas a partir de las placas de 3 mm de espesor, según las dimensiones recogidas en la norma ASTM D 638.

Para medir con mayor precisión la deformación sufrida por la probeta, se utilizó un extensómetro de cuchillas fijado por dos bandas elásticas, a la zona central de la probeta. La longitud inicial entre los extremos calibrados (*cuchillas*) del extensómetro fue de 12,7 mm. Se ensayaron como mínimo seis probetas de cada composición a temperatura ambiente y a una velocidad de cruceta de 5 mm/min. Los resultados obtenidos se detallan en el capítulo 4 de esta memoria.

3.4.2. Ensayo de fractura cuasiestática o a baja velocidad.

Los ensayos de fractura en condiciones cuasi-estáticas se llevaron a cabo en el Laboratorio de Materiales de la UNdMdp y en el Laboratorio de Polímeros de la UDC, en una máquina de ensayos universales INSTRON 4467 e INSTRON 5566 respectivamente, a temperatura ambiente y a una velocidad de cruceta de 1mm/min.

Dichos ensayos se realizaron de acuerdo a la norma ASTM 5045, con las dimensiones prefijadas, utilizando la célula de carga de 10 kN. Se obtiene así una curva de puntos fuerza-desplazamiento, que posteriormente son analizados para obtener los parámetros de fractura.

Se ensayaron un mínimo de 6 probetas para cada composición. La caracterización de la fractura se llevó a cabo sobre probetas tipo flexión en entalla simple, SENB (single-edge notched bend), cortadas a partir de las placas moldeadas por



compresión de 8 mm de espesor ($B = 8 \text{ mm}$). Las probetas se sometieron a una sollicitación de flexión en tres puntos.

Las entallas agudas se terminaron con un corte mediante una cuchilla afilada. La relación entre la longitud de la entalla y la anchura de la probeta (a/W), espesor y anchura (B/W) y distancia entre apoyos (“span”) y anchura (S/W) han sido iguales a 0,5, 0,5 y 4 respectivamente.

A partir de los datos obtenidos en los ensayos, se calcularon los valores del factor de intensidad de tensiones crítico (K_{IQ}), la tasa de liberación de energía al inicio (G_{IQ}) y la tasa de liberación de energía a la propagación (G_{CP}) para cada formulación, de acuerdo con las recomendaciones de la norma ASTM D 5045. Los detalles del cálculo, así como los resultados obtenidos se explican ampliamente en los capítulos 2 y 6, respectivamente.

3.5. Caracterización mecánica mediante equipo de impacto instrumentado de caída de dardo.

Para la caracterización mecánica y los ensayos de fractura en condiciones dinámicas, se realizaron ensayos de impacto en dos péndulos instrumentados de caída de dardo similares, Fractovis Gravity Drop CEAST 6789, disponibles en el Laboratorio de Materiales de la UNMdP y el Departamento de producción industrial y mecánica de Mondragon Unibertsitatea de la Universidad de Mondragón. Los ensayos fueron realizados según norma ISO/FDIS 17281:2002 a temperatura ambiente (Ver Figura 3.16).



Figura 3.16. Equipo de tipo “falling weight” empleado y disposición de probeta SENB en ensayo de fractura dinámica.

El aparato está formado por dos cámaras, una superior en la cual está posicionado un dardo de acero, que cae libremente a lo largo de dos guías, y golpea a la probeta colocada en la celda inferior, donde están ubicados los soportes regulables que la sostienen. La fuerza ejercida sobre el percusor se mide indirectamente: una carga aplicada provoca una deformación, y por lo tanto, una variación de la resistencia eléctrica proporcional a la longitud del conductor.

La punta del dardo está equipada con extensómetros capaces de medir la fuerza actuante sobre el percusor. A partir de la curva de calibración provista por el



fabricante, el equipo de control y adquisición de datos (CEAST DAS 4000) convierte la diferencia de potencial en carga aplicada al percusor. Se obtiene así, una curva de puntos fuerza-tiempo.

A partir de las curvas fuerza-tiempo, se pueden calcular la resistencia al impacto, a partir de la fuerza máxima alcanzada, y la energía de impacto calculada a partir del área bajo la curva fuerza-tiempo.

3.5.1. Ensayo de caída de dardo

Los ensayos de caída de dardo se realizaron sobre placas de 3 mm de espesor, que se colocan en la base del péndulo, fijándolas con un soporte y dejando caer el dardo, de masa 5,045 kg, a una velocidad de 1 m/s.

La energía de impacto, el desplazamiento y la energía absorbida por las muestras fue registrada en cada ensayo. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente.

3.5.2. Ensayo de fractura en impacto.

Para los ensayos de fractura en impacto, se empleó el mismo equipo que en el Figura 3.16., pero en este caso se modifica el tipo de probeta empleado. El dardo impacta, a una velocidad de 1 m/s, sobre la probeta bajo una sollicitación de fuerzas de flexión en tres puntos. La distancia entre apoyos o “span” fue de 64mm y en conjunto, la disposición es análoga a la colocación empleada en los ensayos de fractura cuasiestática a baja velocidad.

Para estos ensayos de fractura, se utilizaron las probetas SENB moldeadas por compresión (espesor, $B=8$ mm) con entalla aguda. Tanto la profundidad de la entalla (a/W), como la relación espesor-anchura (B/W) y la relación entre el span-anchura (span o distancia entre apoyos, S/W) siempre ha sido igual a 0,5, 0,5 y 4, respectivamente.

A partir de los datos obtenidos en los ensayos, se calculó la tasa de liberación de energía crítica (G_{IC}). Los detalles del cálculo así como los fundamentos teóricos en los que se basa, se detallaron anteriormente en el capítulo 2 de esta memoria. Los resultados obtenidos son discutidos en los siguientes capítulos.

3.6. Análisis morfológico y de mecanismos de deformación.

3.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para el estudio morfológico de los materiales y de mecanismos de deformación se utilizó la microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM), permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras no conductoras, se hacen conductoras metalizando su superficie.

El objeto a observar se seca y se cubre con átomos conductores, de oro normalmente. Esta capa de átomos conductores hace que no se forme una carga negativa cuando el haz de electrones de alta energía la explora. Éste interactúa con la nube de electrones de la muestra y desprende de ella electrones de baja



energía. Un detector de electrones secundarios cargado, atrae inmediatamente todos los electrones de baja energía hacia el interior de su tubo. Cada captura corresponde a un píxel en la imagen de la superficie del objeto.

Posteriormente, un ordenador transforma la señal, variable de píxel a píxel, del barrido de una superficie en la correspondiente imagen visible sobre un tubo de rayos catódicos. Los puntos elevados de la muestra aparecen blancos en la pantalla; los bajos, oscuros. Los puntos inclinados hacia el detector se ven un poco más brillantes y los inclinados en sentido contrario, algo más apagados.

Para el estudio de la morfología de los distintos materiales, se utilizaron dos microscopios SEM distintos, cuyas principales características se muestran a continuación:

- ✓ Instalaciones de Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña (UDC):

Microscopio JEOL JSM-6400.

Voltaje de aceleración de 20 kV.

Equipo de pulverización catódico Bal-Tec SCD 004 para la metalización mediante el recubrimiento de la muestra con oro.

- ✓ Instalaciones de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP):

Microscopio JEOL JSM-6460LV

Voltaje de aceleración de 15 kV.

Las muestras previamente fueron cubiertas con una fina capa de oro.

Se analizaron las superficies de fractura de las probetas sometidas a ensayos de tracción y las probetas sometidas a ensayos de fractura, además se analizan las superficies laterales de las probetas que se emplearon para la microscopía óptica.

3.6.2. Microscopía óptica (OM).

Para estudiar el mecanismo de deformación dominante, algunas probetas SENB de las diferentes muestras fueron sometidas en la máquina universal a un ensayo de flexión en tres puntos, a temperatura ambiente, a la misma velocidad que los ensayos de fractura (1 mm/min). Las muestras fueron ensayadas hasta alcanzar niveles de desplazamiento subcrítico en donde alguna deformación se mostraba evidente. Posteriormente, las probetas ensayadas fueron observadas por OM, para ello se han empleado:

- ✓ Microscopio estereoscópico Leica S6D con cámara digital EC3. Instalaciones de Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la UDC.
- ✓ Microscopio estereoscópico Olympus SZH 10 conectado a equipo de captura de imágenes. Instalaciones de laboratorio de materiales de la UNMdP.

3.7. Determinación de la dureza Shore.

Los ensayos de dureza normalizados para polímeros, son habitualmente ensayos de penetración. Las deformaciones (profundidades de penetración) se determinan después de la aplicación de un peso durante un tiempo preestablecido.



Los métodos existentes para determinar esta propiedad se diferencian básicamente por la forma del penetrador, y las condiciones de aplicación de la carga. La elección del método a aplicar depende de distintos factores relacionados con la naturaleza del material y la geometría de las probetas a utilizar.

La viscoelasticidad de los polímeros, introduce dificultades en la interpretación de los datos de dureza, pues además de la temperatura, los resultados dependen del tiempo de aplicación de la carga y de la rapidez a la hora de medir la huella dejada por el penetrador.

Los ensayos más utilizados para determinar la dureza en materiales poliméricos, son: el ensayo Rockwell para plásticos relativamente duros y Shore A o D para plásticos de menor dureza. En este estudio se realizaron ensayos tipo Shore D.

El ensayo Shore D mide la dureza a partir de la penetración de un indentador aplicado sobre el material, mediante un durómetro tipo D, siguiendo la norma UNE EN ISO 868. La medida de la dureza se determina después de la aplicación de una masa (4 kg) durante un tiempo preestablecido.

El esquema de la punta del durómetro Shore D, según norma, es el siguiente:

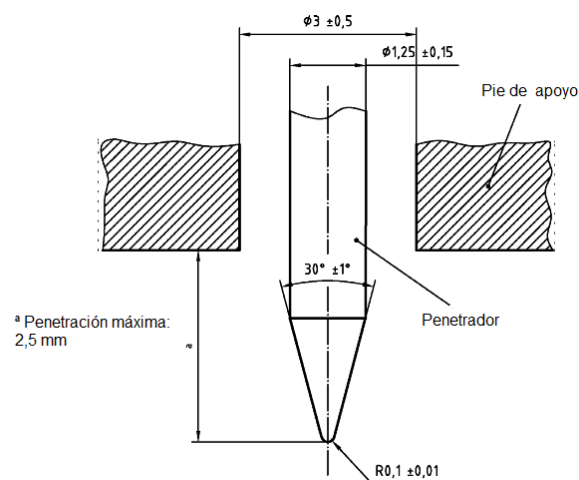


Figura 3.17. Esquema de penetrador empleado para ensayos de dureza Shore D.

Los ensayos se realizaron con un durómetro Shore D, modelo Durotech M202, donde se coloca sobre la muestra con caras plano-paralelas. La medida de la dureza se leyó a los quince segundos de ser aplicada la fuerza y se expresa en unidades grados Shore D. Para cada muestra, se realizaron al menos cinco medidas para calcular el valor medio y su desviación estándar. Los datos obtenidos se discuten en el capítulo 4.



4. BIBLIOGRAFÍA

- Adams M.J., Williams D. and Williams J. G. "The use of linear elastic fracture mechanics for particulate solids" *Journal of Material Science*. Vol. 24, 1772-1776 (1989).
- Allen NS, "Photo-stabilising performance of a hindered piperidine compound in polypropylene film: Anti-oxidant/light stabiliser effects" *Polymer Degradation and Stabilization*. Vol. 2, 129-135 (1980)
- Ares A., Bouza R., Pardo S.G., Abad M.J., Barral L. "Rheological, mechanical and thermal behaviour of wood polymer composites (WPC) based on recycled polypropylene". *Journal of Polymers and the Enviroment*. Vol. 18, 318-325 (2010a).
- Ares Ana, G. Pardo Santiago, Abad María J., Cano Jesús and Barral Luis. "Effect of aminomethoxy silane and olefin block copolymer on rheomechanical and morphological behavior of fly ash-filled polypropylene composites". *Rheologica Acta* 49, 607-618 (2010b)
- ASTM 5045, Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials., ed. A.S.f.T. Materials. 2002, Phyladelphia, USA.
- ASTM D-638, Standard test method for tensile properties of plastics., ed. A.S.f.T. Materials. 2002, Phyladelphia, USA.
- Bland DE. "The composition and Analysis of eucalyptus wood" *Appita*. Vol. 38, 291-294 (1985)
- Bose, S. and Mahanwar, P.A. "Effect Of Flyash On The Mechanical, Thermal, Dielectric, Rheological And Morphological Properties Of Filled Nylon 6" *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. Vol. 3, 65- 72 (2004).
- Chand N. and Khare N. "Effect of Flyash Loading on Dielectric Relaxation of Polypropylene/Low Density Polyethylene Blends" *Metals, Material and Processes*. Vol. 12, 319-326 (2000a).
- Chand N. and Khare N., "Effect of fly ash addition on dielectric properties of polypropylene" *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 6, 342-345 (1999).
- Chand N. and Pandey A. "High stress abrasive wear study on flyash filled polypropylene/polystyrene blends". *Metals, Material and Processes*. Vol. 12, 91-95 (2000b).
- Chand N. and Vashishtha S.R. "Melt Flow Studies of Flyash Particulate Filled PP/PMMA Blend" *Clay Research*. Vol. 19, 49-56 (2000c).
- Chaudhary D.S., Jollands M.C. and Cser F. "Recycling Rice Hull Ash: A Filler Material for Polymeric Composites". *Advances in Polymer Technology* Vol. 23, 147-155 (2004).

- Del Duca, D. y Moore, E.J. "End-Use Properties, in Polypropylene handbook" E.P.J. Moore, Editor. Hanser: Munich. 237-254 (1996).
- Demjén, Zoltán; Pukánszky, Béla; Nagy, József Jr. "Possible coupling reaction of functional silanes and polypropylene" *Polymer* 40, 1763–1773 (1999)
- Dias P., Lin Y.J., Poon B., Chen H.Y., Hiltner A., Baer E. "Adhesion of statistical and blocky ethylene–octene copolymers to polypropylene" *Polymer*. Vol. 49, 2937-2946 (2008).
- Fatou, JG. "'Melting temperature and enthalpy of isotactic polypropylene'," *European Polymer Journal*. Vol. 7, 1057-1064 (1971).
- Fujiyama M, en *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 1, Structure and Morphology, Chapman & Hall Ed., London, 167 (1995)
- García–Martínez, en "Aditivos, cargas y refuerzos para materiales plásticos. Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos" Vol. II, 315 (2004)
- George J, Sreekala MS y Thomas S, "A review on interfacial modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites" *Polymer Engineering Science*. Vol.41, 1471-1485 (2001)
- Hans Z., "Plastics Additives Handbook" 5th edition. Ed. Dr. Hans Zweifel. Munich (2001)
- Hummel DO, "Atlas of Plastics Additives", Springer, Berlín (2002)
- Hwang J.Y., Beneficial Use of Fly Ash, National Energy Technology Department. U.S. Department Energy. Available at: <http://www.netl.doe.gov/>.
- ISO/FDIS 17281:2002: "Plastics–Determination of fracture toughness (G_{IC} and K_{IC}) at moderately high loading rates (1 m/s)".
- Kamdar A.R., Ayyer R.K., Poon B.C., Marchand G.R., Hiltner A., Baer E. "Effect of tie-layer thickness on the adhesion of ethylene–octene copolymers to polypropylene" Vol. 50, 3319-3328 (2009).
- Kruger R.A., Hovy M., and Wardle D., The Use of Fly Ash. Fillers in Rubber, in *International Ash Utilization Symposium*, Paper 72 Lexington, Kentucky (USA) (1999).
- Liu, G., Zhang, X., Liu, C., Chen, H., Walton, K. and Wang, D. "Morphology and mechanical properties of binary blends of polypropylene with statistical and block ethylene-octene copolymers" *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.119, 3591-3597 (2011).
- Maier C, Calfut T, "Polypropylene. The definitive user's guide and handbook". *Plastics Design Library*. Norwich, New York (1998).



- Maldas D, Kokta BV “Effects of Coating Treatments on the Mechanical Behavior of Wood Fiber-Filled Polystyrene Composites: I. Use of Polyethylene and Isocyanate as Coating component” Journal Applied Polymer Science. Vol.40, 917-928 (1989)
- Marco C, Ellis G, Gómez MA, Arribas JM. “Analysis of the isothermal crystallization of isotactic polypropylene nucleated with sorbitol derivatives” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 68, 61-74 (2002)
- Mascia L, “Thermoplastics. Materials Engineering”, Elsevier, Londres (1989)
- Mittal KL, Silanes and Other Coupling Agents, Ed. VSP: The Netherlands (1992)
- Monasse B, Handin JM, en Popypropylene: Structure, Blends and Composites, Vol. 1, Stucture and Morphology, Chapman & Hall Ed., London, 3 (1995)
- Nielsen L E., Predicting t he Properties of Mixtures, Marcel Dekker, New York, 1978.
- Ou Yu-Chun, Guo Ting-Tai, Fang Xiao-Ping, Yu Zhong-Zhen. Toughening and Reinforcing Polypropylene with Core–Shell Structured Fillers. Journal Applied of Polymer Science. Vol. 74, nº 10, 2397–2403 (1999).
- Pardo S.G., Bernal C., Ares A., Abad M.J., Cano J. “Rheological, thermal, and mechanical characterization of fly ash-thermoplastic composites with different coupling agents” Polymer Composites. Vol. 31, 1722–1730 (2010).
- Plueddemann EP, Silane Coupling Agents; Plenum: New York (1991).
- Stefani P.M., Cyras V., Tejeira Barchi A. and Vázquez A.”Mechanical Properties and Thermal Stability of Rice Husk Ash Filled Epoxy Foams“. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 99, 2957- 2965 (2006).
- Stefani P.M., García D., Lopez J., and Jiménez A.”Thermogravimetric Analysis of Composites Obtained From Sintering Of Rice Husk-Scrap Tire Mixtures“. Journal of Thermal Analysis and. Calorimetry. Vol 81, 315-320 (2005).
- UNE EN ISO 1133. Determinación del índice de fluidez en materials termoplásticos en masa (IFM) y en volumen (IFV). AENOR. 2006.
- UNE-EN ISO 75-1. Determinación de la temperatura de flexión bajo carga. Parte 1: Método general de ensayo. AENOR. 2005.
- UNE EN ISO 868. Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore). AENOR. 2003
- Varga J, Ehrenstein GW, “Polypropylene: An A-Z Reference, Ed. J. Karger-Kocsis, Kluwer Publishers, Dordrecht, 51 (1999)
- Varga J, en Popypropylene: Structure, Blends and Composites, Vol. 1, Structure and Morphology, Chapman & Hall Ed., London, 56 (1995)

- Wang M., Shen Z., Cai C., Ma S., and Xing Y. "Experimental investigations of polypropylene and poly(vinyl chloride) composites filled with plerospheres". Journal of Applied Polymer Science. Vol. 92, 126-131 (2004)
- Wu J.S., Yu D., Chan Chi Ming, KIM J.K., Mai Y.W. "Effect of Fiber Pretreatment Condition on the Interfacial Strength and Mechanical Properties of Wood Fiber/PP composites", Journal of Applied Polymer Science. Vol. 76, nº 7, 1000-1010 (2000).

Capítulo 4:
Caracterización mecánica y morfológica

ÍNDICE

1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y MORFOLÓGICA EN ENSAYOS	
A BAJA VELOCIDAD.....	147
1.1. Ensayos de tracción.	147
1.2. Morfología obtenida a baja velocidad.....	157
2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y MORFOLÓGICA EN ENSAYOS	
A ALTA VELOCIDAD.....	162
2.1. Ensayo de caída de dardo.....	162
2.2. Morfología obtenida a alta velocidad.....	167
3. DETERMINACIÓN DE LA DUREZA SHORE D.....	176
4. BIBLIOGRAFÍA.....	178

1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y MORFOLÓGICA EN ENSAYOS A BAJA VELOCIDAD.

1.1. Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción fueron realizados de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ASTM D 638, utilizando las probetas cuyas dimensiones fueron descritas en el capítulo de preparación de compuestos.

Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos INSTRON® con una célula de carga de 10kN, con una velocidad de desplazamiento de mordazas de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, a temperatura ambiente en muestras secas. Para cada material estudiado, se han roto un mínimo de ocho probetas para obtener el valor medio de los parámetros y las correspondientes desviaciones estándar.

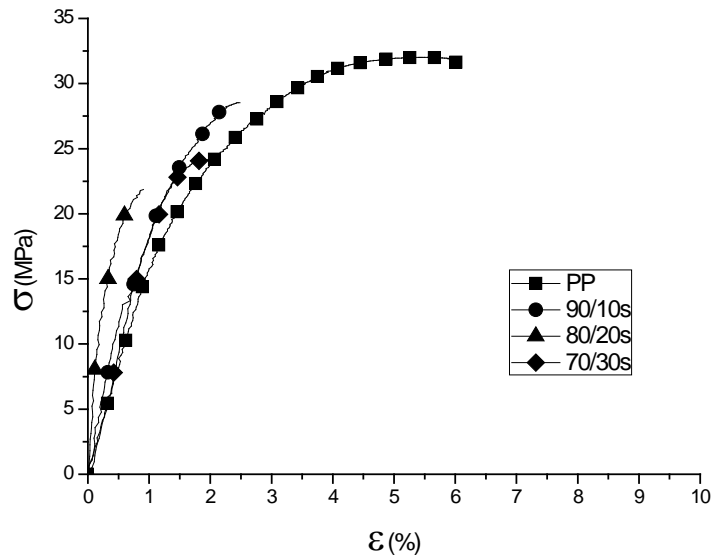
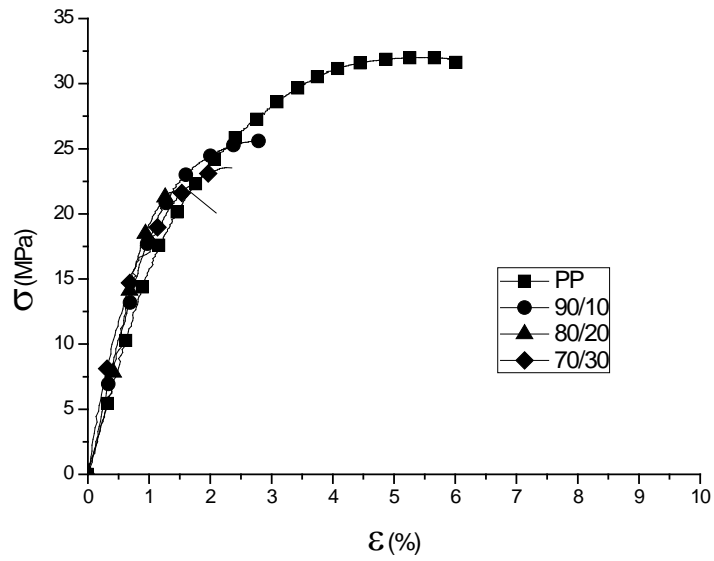
La presencia de cargas rígidas en el seno de una matriz polimérica implica cambios importantes en su estructura, lo que se traduce en variaciones considerables de sus propiedades mecánicas.

A continuación en la tabla 4.1, se resumen los valores obtenidos en los ensayos de tracción a partir de las curvas tensión vs. deformación de los materiales estudiados (ver Figura 4.1).



MUESTRA PP/OBC/cenizas	Módulo de Young, E (MPa)	Resistencia a tracción, σ_m (MPa)	Deformación máxima, ε_b (%)
PP	1494 ± 326	32.8 ± 0.7	6.4 ± 1.1
90/10	2446 ± 534	22.3 ± 2.0	2.3 ± 0.7
80/20	2349 ± 665	21.5 ± 1.0	1.7 ± 0.2
70/30	3048 ± 532	22.5 ± 1.0	2.0 ± 0.6
90/10s	2774 ± 385	26.8 ± 1.7	2.8 ± 0.5
80/20s	3099 ± 663	24.7 ± 1.3	1.7 ± 0.4
70/30s	3137 ± 1030	23.2 ± 1.5	1.4 ± 0.5
80/10/10s	1076 ± 110	19.6 ± 1.2	8.9 ± 4.5
70/10/20s	1311 ± 603	17.4 ± 0.8	12.1 ± 4.6
60/10/30s	1077 ± 512	12.0 ± 3.8	4.4 ± 1.9

Tabla 4.1. Parámetros mecánicos obtenidos en ensayos de tracción a 5 mm/min de los diferentes composites obtenidos.



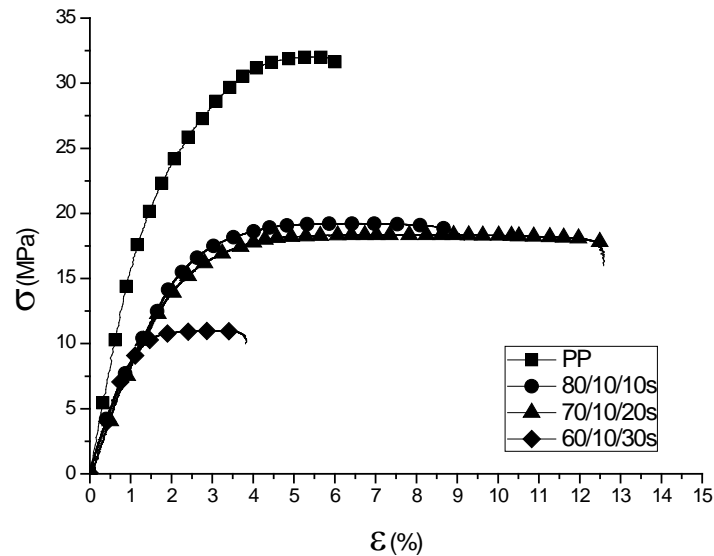


Figura 4.1. Curvas típicas tensión vs. deformación obtenidas en los ensayos de tracción de los diferentes composites estudiados.

Analizando las curvas obtenidas en los ensayos de tracción puede apreciarse que tanto la matriz de polipropileno, como las muestras de polipropileno/ceniza solo presentan un comportamiento lineal a bajos valores de deformación, lejos del máximo de la curva.

La rotura completa de las muestras se produce inmediatamente después de alcanzar dicho valor, sin que aparezca ningún estrechamiento de la sección de la probeta o formación de cuello previamente. Aún así, las superficies de fractura de las probetas de tracción muestran blanqueamiento por tensión.

Para el caso de los composites binarios (PP/ceniza con y sin silano), todas las formulaciones muestran menor ductilidad que la matriz de polipropileno como resultado de la pobre adhesión interfacial entre las cenizas y el polipropileno, con

el consiguiente despegue de las partículas más grandes que inducen una rotura o fallo prematuro. Además, se aprecia que las curvas de los compuestos cuyas cenizas están tratadas con silano, corresponden a materiales más rígidos, con una deformación máxima mucho menor, sobre todo con porcentajes del 30% de cenizas, pero con mayores valores de resistencia a tracción. Puede decirse en general que existe concordancia con los parámetros mecánicos que se muestran en la tabla 4.1.

En los sistemas ternarios (PP/OBC/cenizas), todas las muestras exhibieron un comportamiento mucho más dúctil, caracterizado por una respuesta lineal elástica, seguida de un comportamiento no lineal hasta alcanzar el valor de carga máxima. A continuación, se mantuvo o se produjo un ligero descenso del valor de la tensión.

Las probetas de estos materiales ternarios presentaron superficies de fractura con blanqueamiento por tensión y una pequeña estricción de la sección transversal (o cuello) y en alguna de las formulaciones los valores de deformación máxima son mayores que para la matriz de polipropileno.

Los valores de los parámetros mecánicos y la forma de las curvas tensión vs. deformación, indica que la influencia de la adición del copolímero es mayor que la de las cenizas en el comportamiento mecánico de los materiales. La cantidad de OBC parece ser suficiente para modificar todas las partículas rígidas de cenizas.

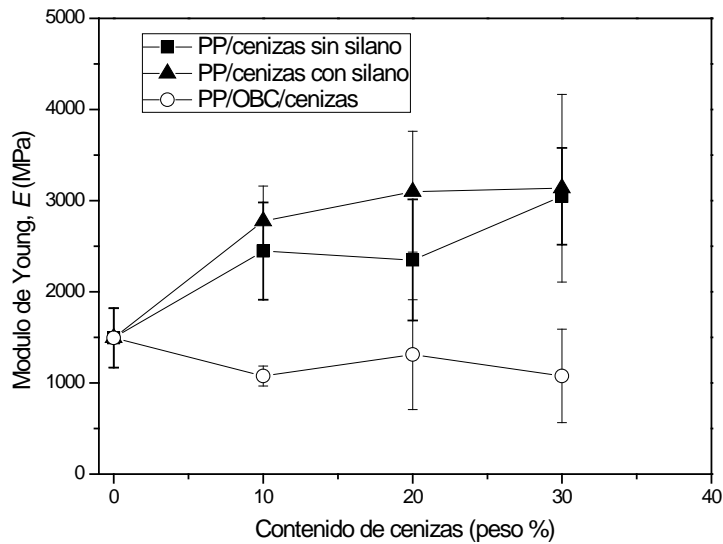


Figura 4.2. Módulo de Young obtenido en los ensayos de tracción en función del contenido de ceniza.

Analizando la evolución de los valores del modulo de Young según se recoge en la Figura 4.2, se aprecia una tendencia al alza cuando el contenido de ceniza aumenta en los compuestos binarios, tal como es de prever ya que la incorporación de una segunda fase (cenizas) aumenta la rigidez de los materiales [Pardo S.G. 2010, Rahail Parvaiz M. 2010].

Los ensayos de tracción confirman que la utilización del silano como agente de acoplamiento mejora el módulo, ya que aumenta la interacción matriz-partícula y por tanto, la rigidez, con respecto a los compuestos binarios homólogos sin silano. En las composiciones ternarias, se produce un descenso en la rigidez del material, lo cuál es esperado por la incorporación del copolímero de módulo mucho más bajo que el polipropileno [Xi X.L. 2002].

Este descenso en el módulo asociado a la utilización del copolímero se ha contrarrestado en gran medida por la incorporación de la ceniza en las formulaciones. Los valores obtenidos en las diferentes formulaciones ternarias son ligeramente inferiores a la matriz de polipropileno y más o menos independientes del contenido de ceniza.

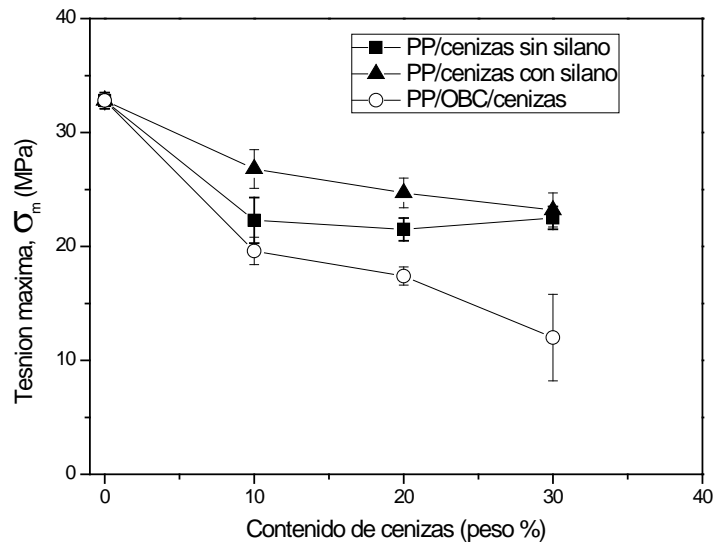


Figura 4.3. Tensión máxima o resistencia a tracción obtenida en los ensayos de tracción en función del contenido de ceniza.

Los valores de la tensión máxima alcanzada muestran un descenso respecto al polipropileno en todas las composiciones. Éste es mayor, a medida que la cantidad de cenizas aumenta (ver Figura 4.3). Otros autores, estudiando materiales compuestos similares [Won S.-C. 1999], han observado que existe una relación entre mala resistencia a tracción y un bajo valor de tensión; éste podría estar causado por el despegue de las partículas del relleno respecto del polímero, como consecuencia de la fluencia de la matriz en un sistema con pobre adhesión interfacial.



La incorporación de agentes de acoplamiento tipo silano ha producido una ligera mejoría en el valor de la tensión máxima, si bien esto se debe a las mejoras en la dispersión y/o la mejor interacción entre el polipropileno y la ceniza. Estos resultados se han confirmado incluso en materiales compuestos con mayores concentraciones de cenizas, de hasta el 60% en masa [Pardo S.G. 2010].

En las composiciones ternarias, la inclusión del OBC no parece frenar la caída de los valores de tensión máxima; si bien no descienden tanto según se podría esperar de la incorporación de un copolímero con valores de resistencia a tracción baja. Este hecho parece estar relacionado con la existencia de una capa de copolímero, que se adhiere con suficiente fuerza a la superficie del relleno de partículas de cenizas, inhibiendo la acción de endurecimiento o aumento de la rigidez de las partículas de cenizas.

La evolución de los parámetros mecánicos del módulo de Young y tensión máxima (Figuras 4.2 y 4.3) para los compuestos con OBC y cenizas con silano puede ser debido a un equilibrio entre dos fenómenos contrapuestos. En general, el aumento del contenido de relleno en un material compuesto de matriz polimérica, lleva a un aumento de la energía efectiva de la superficie de fractura, del tamaño de los huecos y de las aglomeraciones de partículas de relleno.

Una buena dispersión de las partículas hace que el camino de propagación de las grietas y fisuras sea mayor, absorban una parte de la energía y se incremente la deformación plástica. Por lo tanto, aumenta la energía de fractura y la resistencia de los materiales compuestos con el incremento del porcentaje de relleno. Sin embargo, al aumentar el contenido de partículas de ceniza, el tamaño de los

huecos formados cuando la matriz de polímero se despega de las partículas se vuelve crítico, con lo cual se inicia la rotura principal anticipadamente [Nielsen L.E. 1974]. Además, el inevitable aumento de las aglomeraciones de las partículas dispersadas puede dar lugar a un descenso de la resistencia mecánica debido a la baja resistencia de los propios aglomerados [Zhou B 2004].

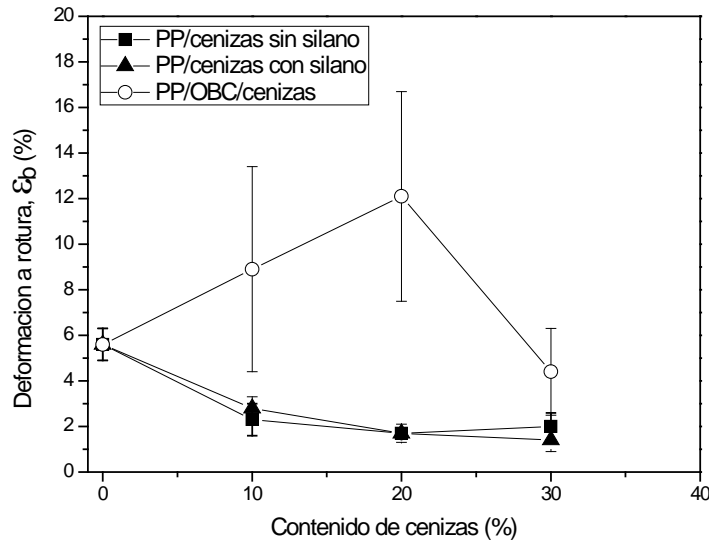


Figura 4.4. Deformación en rotura obtenida en los ensayos de tracción en función del contenido de ceniza.

Cuando se analizan los valores de deformación en el punto de rotura, recogidos en la Figura 4.4, se aprecia el comportamiento más frágil y con poca capacidad de deformación para los compuestos PP/cenizas.

Sin embargo, cuando se evalúan los valores obtenidos en los compuestos PP/OBC/ceniza, estos valores son cualitativamente mayores para contenidos de cenizas hasta el 20% o como mínimo similares a los de la matriz de polipropileno en el caso de la incorporación del 30% en peso de cenizas.



Si en la rigidez y en los valores de módulo de Young, la influencia del silano era representativa, en los valores de la deformación en el punto de rotura, la incorporación del copolímero parece ser determinante, sobre todo en porcentajes de cenizas inferiores al 30% en peso. Este hecho confirma la idea de que la incorporación del OBC promueve el comportamiento dúctil de los materiales compuestos [Fasce 2004]. De hecho los valores obtenidos con un 10% en peso o lo que es lo mismo, con una relación en peso de 1:1 de OBC:cenizas, se obtiene un incremento del 100% respecto a la matriz de polipropileno.

Otros autores, han conseguido mejorar los valores del módulo de otras matrices poliméricas con composiciones al 20 % en peso de cenizas volátiles, pero a costa de reducir drásticamente su deformación en rotura y acentuando el carácter frágil del sistema [Rahail Parvaiz 2010]. En este caso, se ha encontrado que con un 20% en peso, los compuestos PP/OBC/cenizas poseen un módulo de Young y deformación a la rotura mayores que la matriz de polipropileno.

Tal como se verá en el capítulo 6 de caracterización de fractura, y como revelan los estudios morfológicos presentados a continuación, la fracción de copolímero, alrededor de la partícula de ceniza permite al material soportar la tensión sufrida y deformar a través de dicha fracción de copolímero. Para que esto se produzca debe existir una mejor interacción entre la matriz de polipropileno y las partículas, de ceniza tratada. Cabe pensar que el OBC se deforma generando fibrillas, que retrasan el despegue y la formación de huecos o cavidades de tamaño crítico, que inducen la rotura completa del material durante el proceso de deformación en los ensayos de tracción uniaxial.

1.2. Morfología obtenida a baja velocidad de deformación.

Una vez realizado los ensayos de tracción, se han observado las superficies de fractura de las probetas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

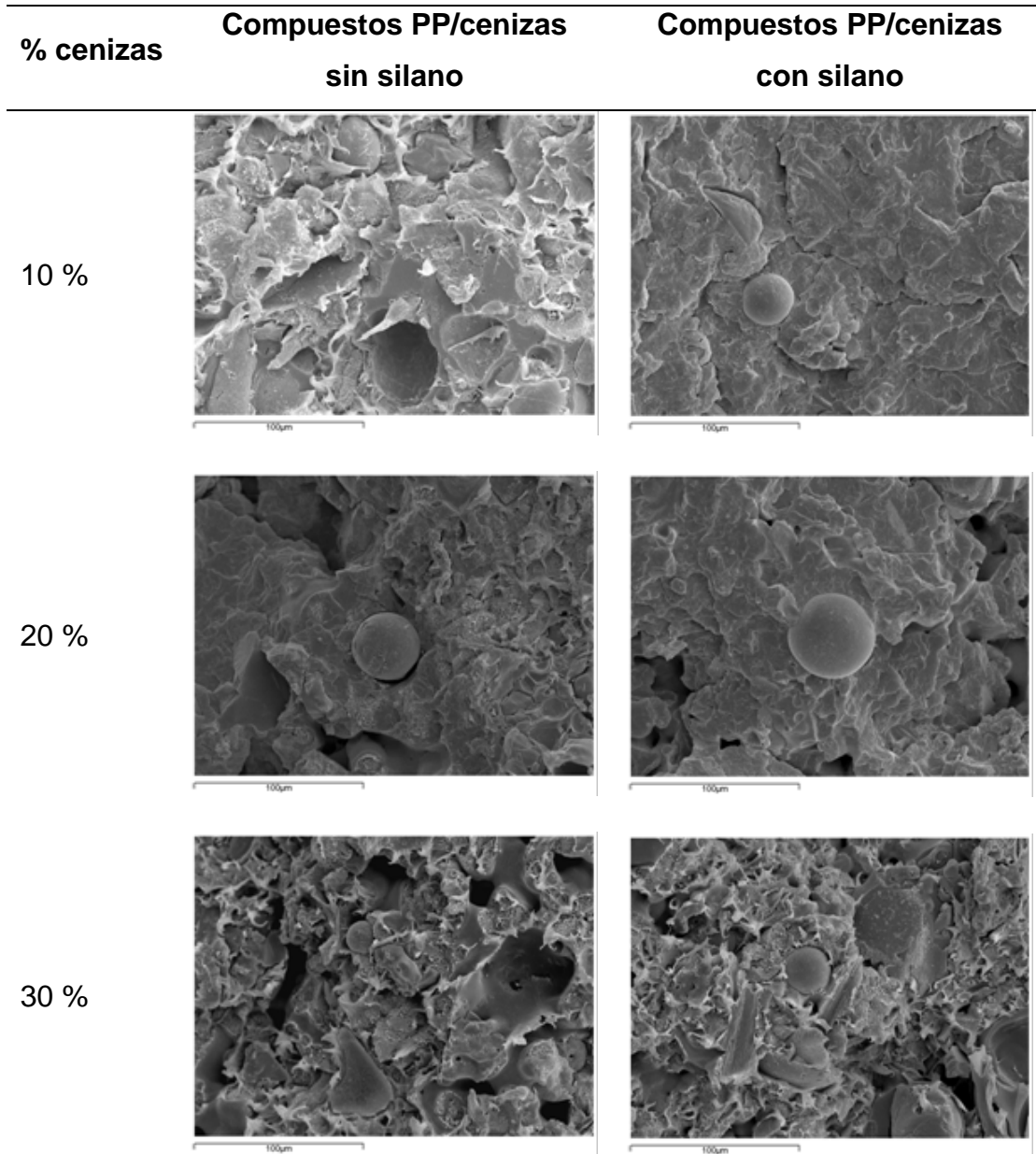


Figura 4.5. Imágenes SEM de las superficies de fractura obtenido en los ensayos de tracción en función del contenido de ceniza para sistemas binarios PP/cenizas.



Las imágenes de la Figura 4.5, revelan que no hay grandes diferencias en las superficies de fractura en los compuestos binarios con o sin silano. En algún caso, como las muestras con 10% en peso, se aprecia un menor desgarro de la matriz de polipropileno en las muestras con silano, lo cuál está de acuerdo con la idea de que los materiales tratados con silano son más rígidos y poseen menor deformación en los ensayos de tracción.

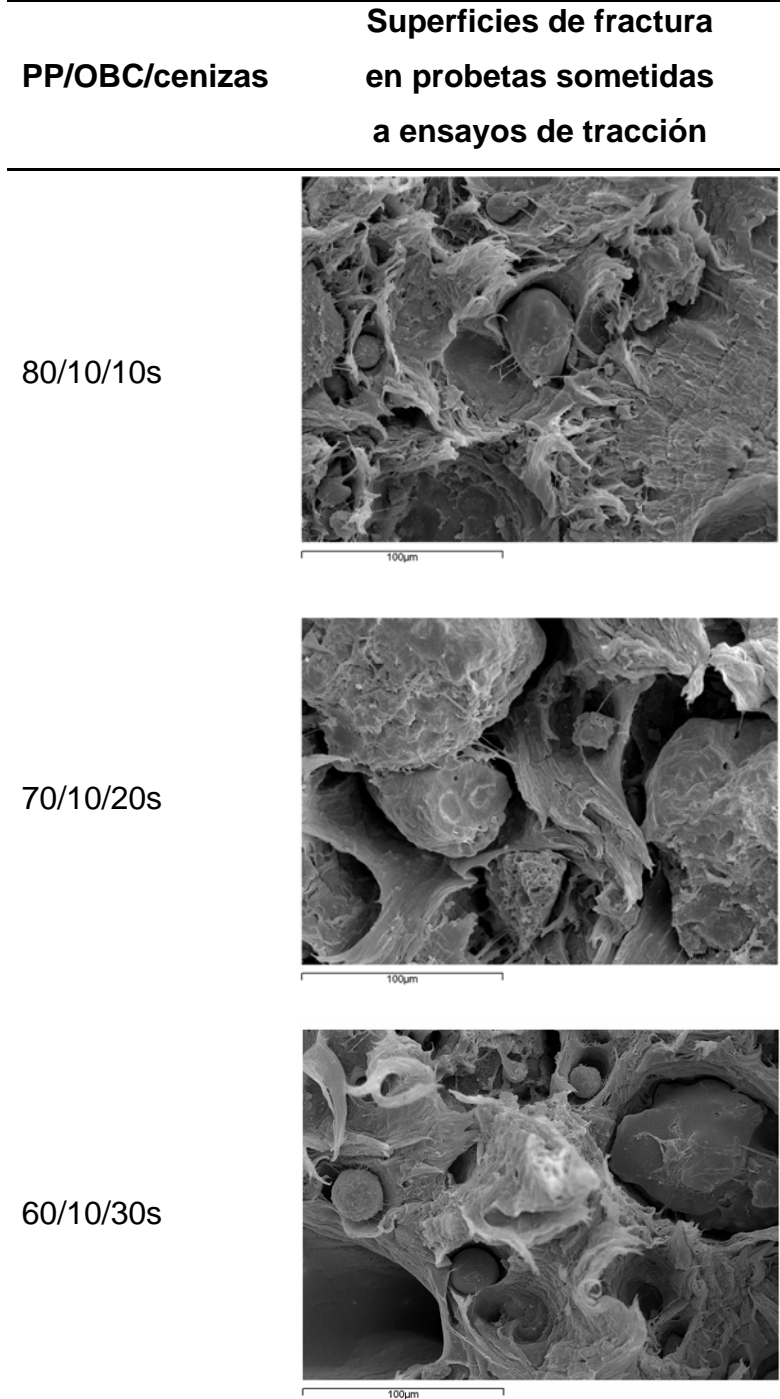


Figura 4.6. Micrografías SEM para los compuestos ternarios PP/OBC/cenizas investigados.



Las micrografías SEM de las superficies de fractura de las probetas rotas en los ensayos de tracción, para los compuestos PP/OBC/cenizas se pueden observar en la Figura 4.6 y 4.7. El comportamiento dúctil mostrado por los compuestos con OBC en los ensayos de tracción se muestra claramente por el desgarro dúctil de la matriz de polipropileno en todas las micrografías.

Tanto las imágenes como los parámetros de tracción, confirman la idea de que la incorporación del copolímero de bloque en la formulación de los compuestos, promueve claramente el comportamiento dúctil del material. En las imágenes se puede observar cómo las partículas de ceniza se despegan desde la matriz del polímero y alrededor de las partículas, se extiende la fase polimérica con desgarros visibles.

Este mecanismo de fallo, observado en las muestras de compuestos binarios, pero en menor medida, había sido originalmente propuesto por Kim y Michler [Kim G.M. 1998 a y b] para polímeros semicristalinos con rellenos particulados y ha sido confirmado y observado por otros autores [Vu-Khanh T. 1986 y 1990, Zuiderdein W.C.J.2003, Lazzeri A. 2005] en diferentes compuestos con matriz de polipropileno. Cabe matizar, como se ha postulado en este estudio, que las partículas de cenizas están encapsuladas mediante una morfología piel-núcleo (“core-shell”), tal y como se puede observar en las micrografías de mayor aumento presentadas en la Figura 4.7 [Ares Ana 2010].

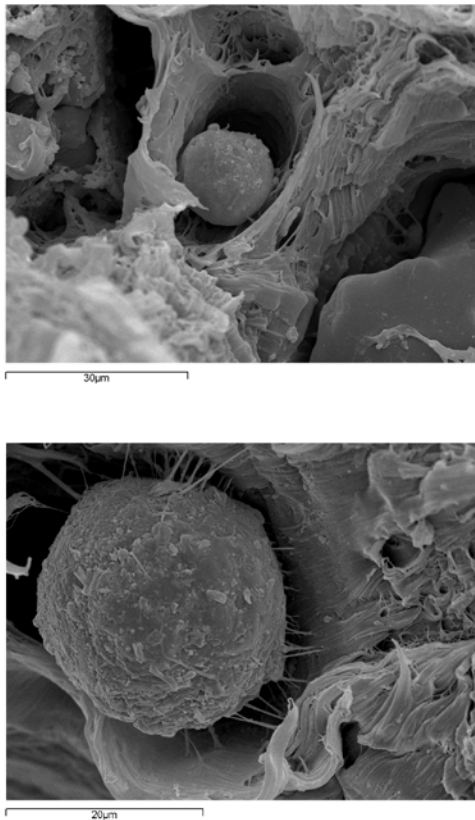


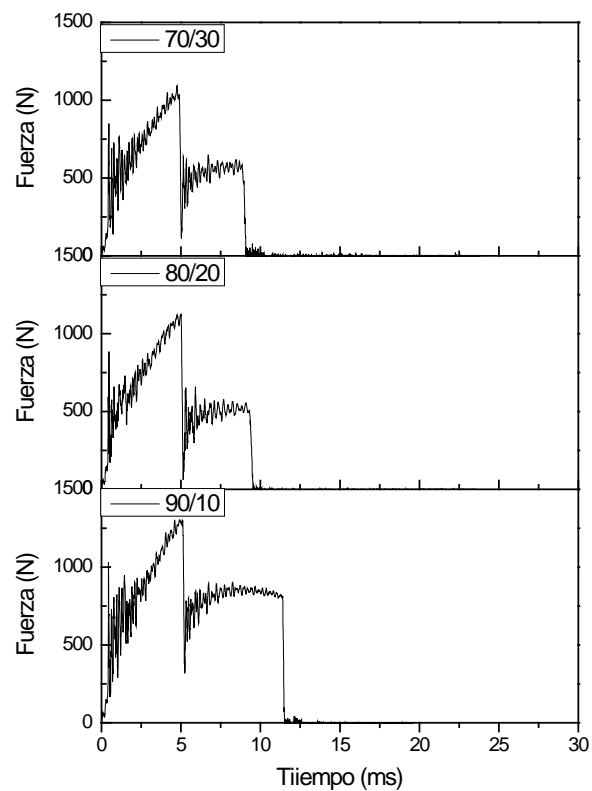
Figura 4.7. Vista ampliada de las imágenes SEM del compuestos 60/10/30s de la Figura 4.6.



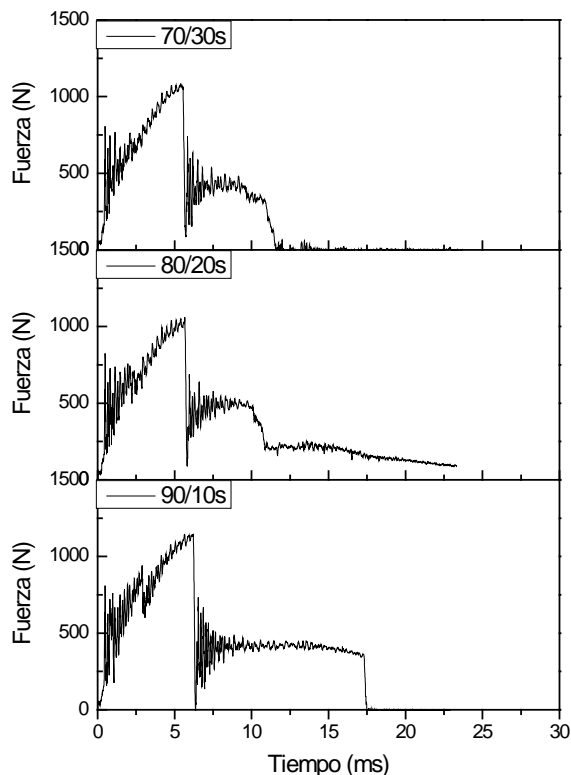
2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y MORFOLÓGICA EN ENSAYOS A ALTA VELOCIDAD.

2.1. Ensayo de caída de dardo

Para determinar la respuesta mecánica a moderada alta velocidad (1 m/s), se han realizado los ensayos de impacto en caída de dardo, siguiendo el método de ensayo descrito en la sección 3.5.1. Se emplearon probetas en forma de placas de 3 mm de espesor y se calcularon los parámetros de resistencia al impacto y la energía de impacto.



a)



b)

Figura 4.8. Curvas fuerza vs. tiempo típicas en los ensayos de impacto en caída de dardo en los compuestos PP/ceniza (a) y PP/ceniza con silano (b).

Las curvas de fuerza frente a tiempo en caída de dardo para los compuestos de sistemas binarios se muestran en la Figura 4.8.

El proceso general de la rotura bajo estas condiciones, se puede dividir en una etapa de iniciación de la rotura en donde el valor de la fuerza alcanza un valor máximo, se produce un descenso brusco y aparece una etapa de propagación de la rotura hasta alcanzar el valor a cero en las curvas fuerza-tiempo. La duración del impacto es mayor cuanto menor es el contenido de cenizas, además parece que las muestras con silano presentan un descenso en la fuerza de impacto



máxima; lo cuál se refleja en los parámetros mecánicos obtenidos a partir de las curvas, recogidos en la tabla 4.2.

Con un porcentaje del 10% de ceniza, la curva de la Figura 4.8a muestra un valor mayor de fuerza que las de la Figura 4.8b.

En general, la respuesta mecánica de los compuestos binarios es la de materiales de carácter frágil, con baja resistencia al impacto.

Muestra	Resistencia a impacto (MPa)	Energía en impacto (J/mm)
90/10	276 ± 10	1,28 ± 0,16
80/20	242 ± 16	1,00 ± 0,07
70/30	247 ± 17	1,04 ± 0,01
90/10s	250 ± 12	1,39 ± 0,07
80/20s	251 ± 18	1,14 ± 0,09
70/30s	241 ± 14	1,08 ± 0,22
80/10/10s	228 ± 10	*No rompe
70/10/20s	224 ± 9	*No rompe
60/10/30s	186 ± 17	*No rompe

Tabla 4.2. Parámetros mecánicos obtenidos a partir de los ensayos de impacto.

Para poder caracterizar las muestras, en condiciones de impacto, se calcularon los parámetros de resistencia y energía en impacto cuyos datos se muestran en la tabla 4.2. El análisis de los mismos revela que la adhesión entre la ceniza tratada

con silano y el polipropileno mejora la disipación del esfuerzo de impacto, ya que los parámetros de la energía absorbida durante el impacto del dardo son mayores frente a las muestras sin silano. Las muestras con silano presentan una menor variación en los valores de la resistencia al impacto, según aumenta la cantidad de cenizas añadidas.

Aunque en algunos casos los materiales compuestos con silano puedan tener menor valor de la fuerza máxima, la energía de impacto es mayor como se observa en los valores de la tabla 4.2, ya que la duración de los ensayos es mayor y absorbe la energía durante la propagación de la grieta.

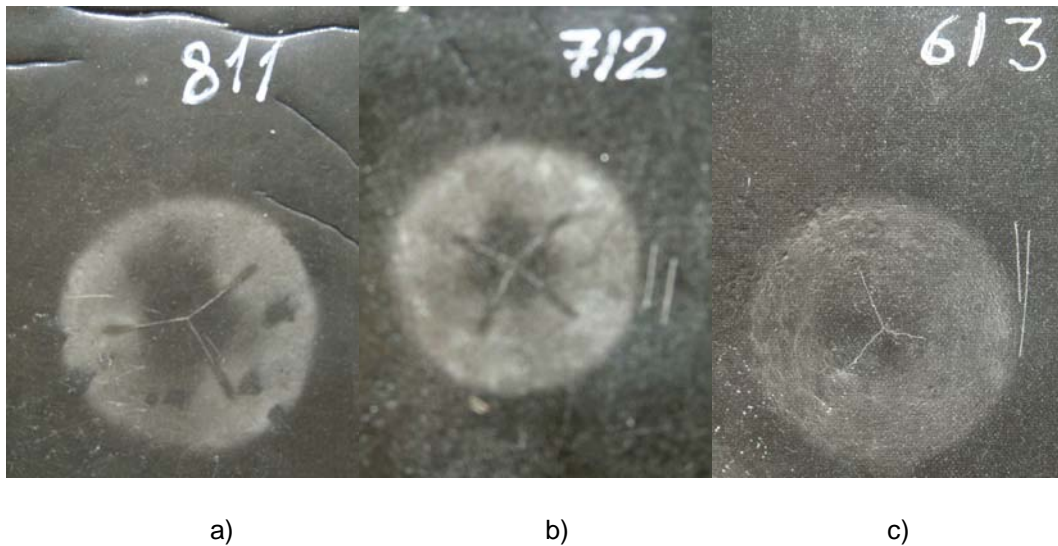


Figura 4.9. Fotografías de las muestras después de someterse a ensayo de impacto.

a) 80/10/10s, b) 70/10/20s y c) 60/10/30s.

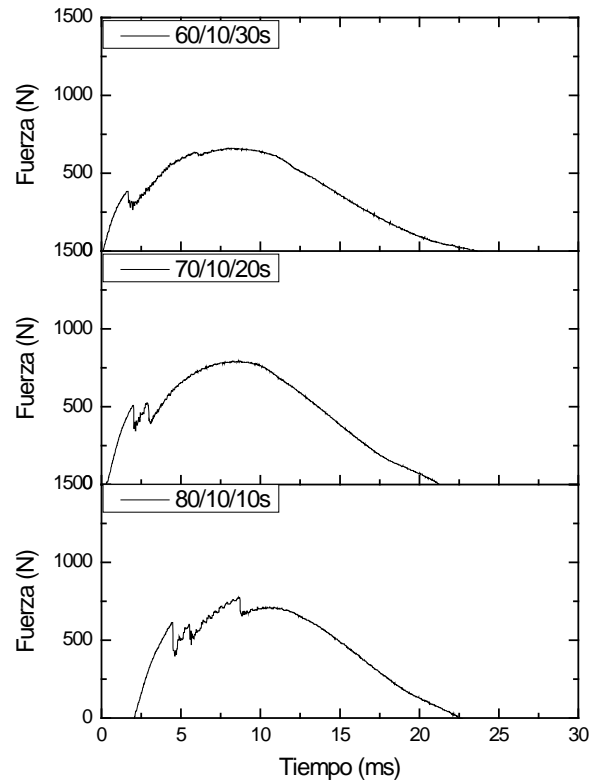


Figura 4.10. Curvas típicas de impacto fuerza vs. tiempo para los compuestos PP/OBC/cenizas.

Todas las muestras de los compuestos binarios (con y sin silano) rompieron de forma frágil. Sin embargo el comportamiento de los compuestos ternarios ha sido diferente. La principal característica es que ninguna de las muestras con OBC se rompieron durante el impacto del dardo, apenas se han detectado unas fisuras parciales sin acabar de deformar la placa, así como un blanqueamiento radial sobre el centro de la zona de impacto de la muestra (Ver Figura 4.9). Por lo tanto, estos materiales son capaces de absorber toda la energía de impacto a la que se han sometido durante los ensayos.

La forma de la curva fuerza vs. tiempo (ver Figura 4.10). es distinta a las curvas de los materiales binarios, no existe caída del valor de la fuerza de un modo brusco, ya que no hay rotura frágil. Se observaron pequeños picos en la zona superior de la curva que correspondientes a las pequeñas fisuras producidas durante el impacto.

2.2. Morfología obtenida a alta velocidad de deformación.

Para observar la morfología del material después de su deformación a alta velocidad, varias probetas con geometría SENB (“Single Edge Notched Bending”) fueron fracturadas criogénicamente. Además, a partir de las micrografías tomadas mediante SEM, se determinó el tamaño de las partículas de cenizas dentro del compuesto mediante un software de análisis de imagen.

Las cenizas utilizadas fueron separadas inicialmente por un tamiz con un tamaño de luz de 400 μm .

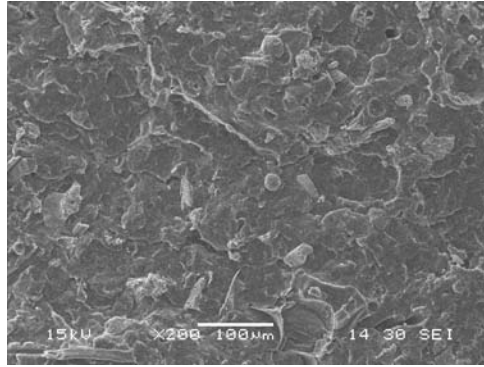
Una de las primeras conclusiones a las que se llegó fue que debido al procesamiento de los compuestos, el tamaño medio de las partículas de ceniza disminuyó (ver tabla 4.3). El tamaño de relleno se ha reducido a una partícula dura con un diámetro medio entre 30-35 micras en los composites binarios y de 32-44 micras en los sistemas ternarios. Sin embargo, en todas las formulaciones existe un pequeño número de partículas de gran tamaño, que pueden ocasionar defectos de tamaño crítico.



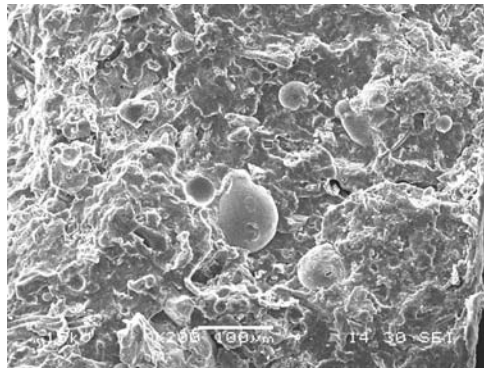
Diámetro medio de las partículas			
% cenizas	PP/cenizas	PP/cenizas	PP/OBC/cenizas (μm)
	sin silano (μm)	con silano (μm)	
10%	31,5	30,0	41,0
20%	30,9	28,0	32,4
30%	33,4	35,1	44,3

Tabla 4.3. Tamaño medio de las partículas de ceniza en los diferentes compuestos obtenidos.

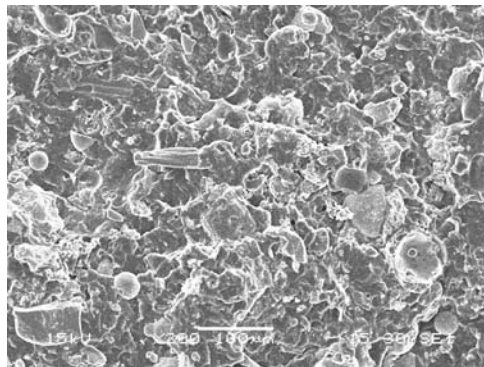
Las micrografías SEM utilizadas para medir la distribución del tamaño de las partículas de cenizas en la matriz polimérica, muestran una estructura bifásica, donde las partículas de relleno se encuentran dispersas en la matriz polimérica. Dada la presencia de partículas grandes y pequeñas, la dispersión en los valores medios, es alta.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11. Imágenes SEM a 200 aumentos de superficies fracturadas criogénicamente de compuestos binarios; (a) 90/10 (b) 80/20 y (c) 70/30.

En la Figura 4.11 se puede observar la morfología de los compuestos binarios sin silano. En ellos las partículas de cenizas son en su mayoría de forma esférica.



Al incrementar el contenido de cenizas en las formulaciones, se forman agregados de partículas y los compuestos muestran unos dominios más ricos de ellos, mientras que otros dominios son ricos en la matriz. La existencia de aglomerados se traduce en un aumento de la viscosidad del material de su módulo elástico, G , medido en los ensayos de reología realizados [Ares Ana 2010].

Las micrografías SEM también muestran que hay mala adhesión entre el relleno y el polímero, ya que no hay partículas ancladas en la superficie fracturada, lo que demuestra que las partículas de relleno se despegan durante la rotura.

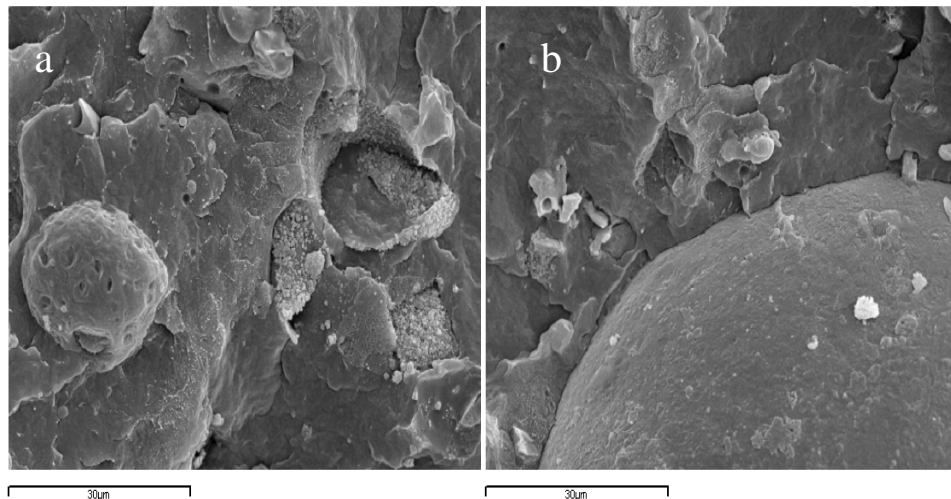


Figura 4.12. Imágenes SEM (x1500) de superficie criofracturada de (a) 70/30 y (b) 70/30s.

Por otra parte, el efecto de silano en la morfología de los compuestos se puede observar en las micrografías de la Figura 4.12.

En los compuestos con silano, la presencia del agente de acoplamiento parece que mejora la adhesión entre el polipropileno y las cenizas, como se observa en las micrografías. Se espera que el agente de acoplamiento funcione mejor con las partículas de ceniza que con los otros tipos de rellenos esféricos compactos, como

el carbonato de calcio o las microesferas de vidrio, ya que la ceniza presenta una gran cantidad de poros que aumenta la superficie de contacto.

La Figura 4.12a no muestra adhesión entre el PP y las cenizas, mientras que la Figura 4.12b presenta claramente el efecto del agente de acoplamiento: las partículas de relleno aparecen firmemente unidas a la matriz de PP, indicando un aumento en la adhesión en la interfase.

Podemos asociar algunas marcas observadas en la superficie de las partículas de cenizas (Figura 4.12b) con moléculas de polipropileno, que se introducen en las partículas de relleno, tal y como se comentó posteriormente en los análisis de las superficies de fractura del capítulo 6.

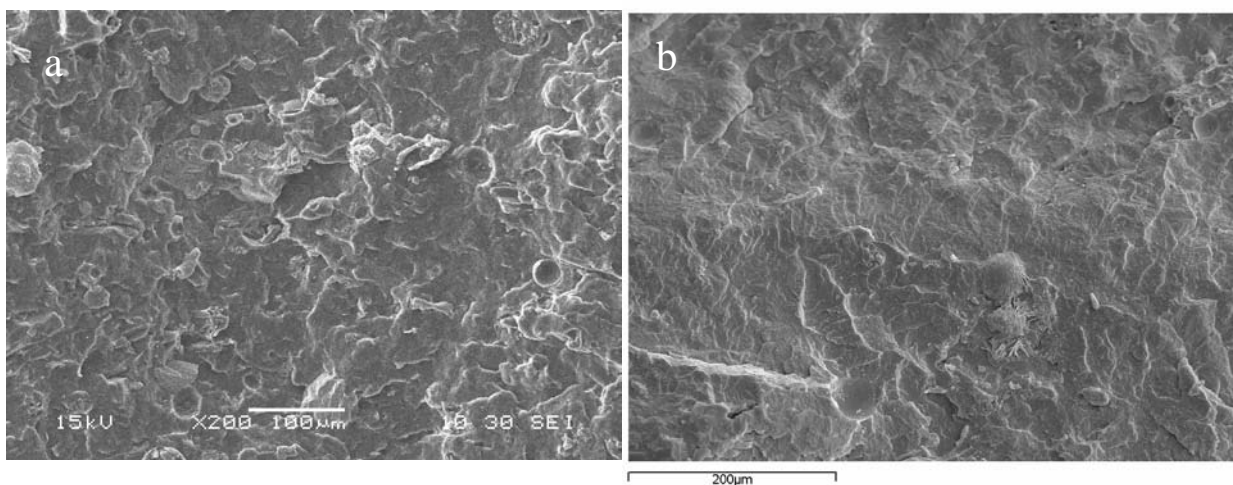


Figura 4.13. Imágenes SEM (x200) de superficies criofracturadas; (a) 90/10s y (b) 80/10/10s.

La Figura 4.13 muestra la morfología de los compuestos solo con silano (formulación binaria) y con silano y OBC (formulación ternaria), respectivamente. Se puede observar que las cenizas presentan una buena dispersión y adhesión con la matriz de polipropileno, debido al efecto del agente de acoplamiento.



Además, con el OBC, el copolímero y el polipropileno se comportan como una sola fase (véase Figura 4.13b). La superficie de la muestra aparece más uniforme y se aprecia una mejor adhesión entre el relleno y la matriz.

Con el objetivo de caracterizar e identificar la morfología piel-núcleo de las partículas de relleno, en los compuestos con OBC, se observan por SEM otras muestras tipo SENB fracturadas criogénicamente, que se han sumergido durante 24h en n-heptano. De esta forma se disolvió la fase de copolímero y se pudo determinar su distribución dentro del material compuesto.

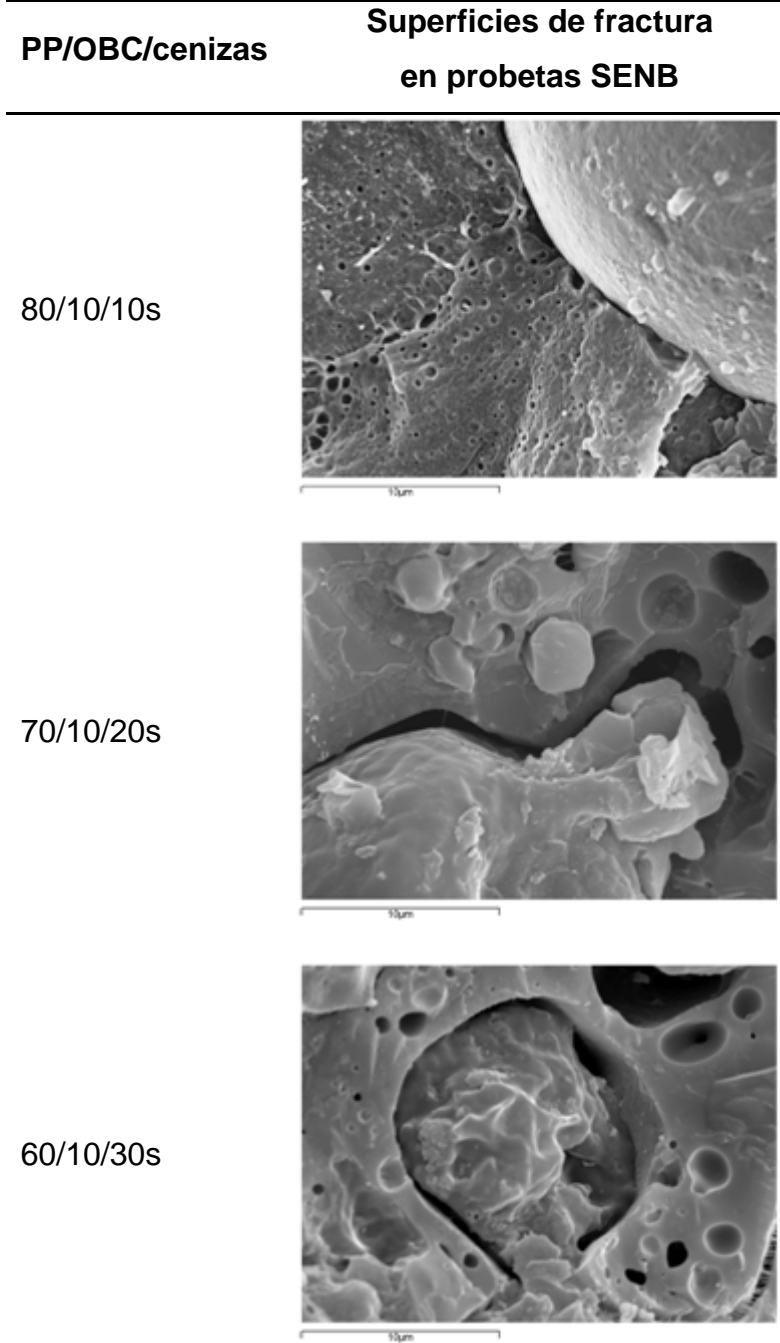


Figura 4.14. Imágenes SEM de probetas criofracturadas sometidas a un tratamiento previo en n-heptano.



Tal como muestra la Figura 4.14 anterior, la fracción de copolímero rodea las partículas de ceniza. De esta forma se obtiene una partícula dura como es la ceniza, recubierta de una capa “blanda” compatible con la matriz polimérica de PP. Otros autores han descrito esta morfología piel-núcleo (“core-shell”) en compuestos de polipropileno y elastómero [Ahmed Fuad M.Y. 1990].

Atendiendo a las fracciones en peso entre la ceniza y el copolímero, en el compuesto con la relación 2:1 (ceniza:OBC) la práctica totalidad del copolímero se distribuye en dicha capa de 1 micra de espesor alrededor de las partículas de ceniza. Esta relación ofrece buen equilibrio de propiedades.

En el sistema con 10% de ceniza (relación 1:1), se produce un exceso de copolímero que se reparte dentro de la matriz de polipropileno en las cercanías de las partículas de cenizas. Algunos autores la postulan como la mejor relación en sistemas de mezclas polipropileno y copolímeros olefinicos, es este caso no fue con la que se obtuvo mejores propiedades [Fasce Laura A. 2004].

Sin embargo, a porcentajes mayores de ceniza (relación 3:1); la mayor parte del OBC se encuentra en la interfase de la matriz-relleno. Por tanto queda menos cantidad de OBC libre disperso en la matriz de polipropileno. Además, las imágenes con un 30% de cenizas muestran que el tamaño de los huecos de fases de OBC libre son más grandes y por tanto distribuidas en menor número. Todo ello contribuye a una reducción de la rigidez de la matriz y no a un aumento en la tenacidad de compuestos (ver micrografías, donde los vacíos en la matriz corresponden a las fases OBC extraídas por el n-heptano). Por tanto, aunque el copolímero es capaz de envolver todas las partículas, en algunas formulaciones

no es capaz de distribuirse en pequeñas fases de copolimero dentro de la matriz de PP, por lo que se forman regiones de OBC más grandes que en los compuestos con el 10% de ceniza.



3. DETERMINACIÓN DE LA DUREZA SHORE D.

El método de ensayo empleado para medir la dureza, Shore D, es el aplicado a termoplásticos según norma UNE EN ISO 868. La medida de la dureza de los materiales indica la resistencia que tiene el material a ser penetrado por el indentador calibrado del durómetro Shore. La dureza así definida es una propiedad superficial, ya que la punta penetra un máximo de 2 mm en el material [Lasheros J.M. 1992].

La medida de la dureza de los materiales estudiados en esta tesis, se realizó sobre placas obtenidas por compresión. Se realizaron diez mediciones en posiciones diferentes de la probeta, a una distancia mínima entre sí de 6 mm y se determinó el valor medio y la desviación estándar correspondiente.

Los ensayos se realizaron con un durómetro Shore D, modelo Durotech M202, sobre probetas de caras paralelas y a temperatura ambiente. La medida de la dureza se leyó a los 15 segundos de ser aplicada la fuerza y se expresa en unidades grados Shore D.

Muestra	Dureza Shore
PP/OBC/ceniza	(grados shore D)
PP	68,5 ± 1,0
90/10	69,5 ± 1,0
80/20	67,5 ± 1,0
70/30	70,0 ± 0,5
90/10s	69,5 ± 2,2
80/20s	71,8 ± 1,5
70/30s	73,5 ± 1,8
80/10/10s	67,7 ± 0,9
70/10/20s	66,9 ± 1,4
60/10/30s	66,8 ± 1,0

Tabla 4.4. Datos de dureza en grados Shore D para los diferentes composites investigados.

En las formulaciones binarias de los materiales compuestos PP/cenizas, la dureza aumenta con la cantidad de relleno presente. Estos valores aumentan cuando las partículas de cenizas son tratadas con el silano. Respecto a la dureza de los materiales con OBC, descendió respecto a las otras formulaciones. Los copolímeros como el OBC suelen presentar valores de dureza más bajos que el PP, por lo que es lógico que el valor en los materiales compuestos PP/OBC/cenizas, sea menor respecto a las composiciones similares en sistemas binarios. Además estos valores de dureza en las formulaciones con OBC parecen ser independientes de la cantidad de relleno (cenizas) presente en los materiales.



4. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad Fuad M. Y., Mustafah J., Mansor M. S., Mohd Ishak Z. A., Mohd Omar A. K. "Thermal properties of polypropylene/rice husk ash composites" *Polymer International*, vol. 38, nº1, 33–43, (1995).
- Areizaga J, Cortázar MM, Elorza JM, Iruin JJ, Polímeros, Ed. Síntesis. Cap. 9 (2002).
- Ares Ana, Pardo Santiago G., Abad María J., Cano Jesús and Barral Luis. "Effect of aminomethoxy silane and olefin block copolymer on rheomechanical and morphological behavior of fly ash-filled polypropylene composites", *Rheologica Acta*. Vol. 49, 607-618 (2010).
- ASTM D-638, Standard test method for tensile properties of plastics., ed. A.S.f.T. Materials. 2002, Phyladelphia, USA.
- Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. "Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles." *Polymer*. Vol. 40, 2347-2365 (1999).
- Chaudhary D. S., Jollands Margaret, Cser F. "Crystallinity of polypropylene-silica ash composites affected by the mixing conditions: DSC studies", *Polymer and Polymer Composites*, vol. 12, nº5, 383-398 (2004)
- Chaudhary Deeptangshu S., Jollands Margaret, "Tensile and impact performance of polypropylene microcomposite system : Effect of novel silica ash filler" *Polymer and Polymer Composites*. Vol. 13, nº6, 627-635 (2005).
- Faix O, Jakab E, Hill F, Székely T. "Study on low mass thermal degradation products of milled wood lignins by thermogravimetry-mass-spectrometry". *Wood Science and Technology*. Vol. 4, 323 (1988).
- Fasce Laura A., Frontini Patricia M., Wong Shing-Chung, Mai Yiu-Wing. "Polypropylene Modified with Elastomeric Metallocene-Catalyzed Polyolefin Blends: Fracture Behavior and Development of Damage Mechanisms". *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 42, 1075–1089 (2004).
- Fujiyama M. "Crystal Orientation in Injection Moldings of Flaky Filler-Filled Polypropylenes" *International Polymer Processing*, 8, 84 (1992).
- Guerra C, Petraccone V, Corradini P. "Crystalline order and melting behavior of isotactic polypropylene (α form)". *Journal Polymer Science, Polymer Physic Edition*. Vol. 22, 1029-1039 (1984).
- ISO 845:2006. Cellular plastics and rubbers -- Determination of apparent density.

- Jacoby P, Bersted BH, Kissel WJ, Smith CE. "Studies on the β -crystalline form of isotactic polypropylene" *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 24, 461 (1986)
- Jakab E, Varhegyi G, Faix O. "Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 56, 273 (2000)
- Karger-Kocsis J, Mouzakis DE, Ehrenstein GW, Varga J. "Instrumented tensile and falling weight impact response of injection-molded α - and β -phase polypropylene homopolymers with various melt flow indices" *Journal of Applied Polymer Science*. 73, 1205 (1999)
- Khalil Roya, Chryss Andrew George, Jollands Margaret, Bhattacharya Satinath "Effect of coupling agents on the crystallinity and viscoelastic properties of composites of rice hull ash-filled polypropylene" *Journal of Material Science*. Vol. 42, 10219–10227 (2007)
- Kim G.M., Michler G.H. "Micromechanical deformation processes in toughened and particle filled semicrystalline polymers: Part 1. Characterization of deformation processes in dependence on phase morphology" *Polymer*. Vol. 39, 5689-5697 (1998a).
- Kim G.M., Michler G.H. "Micromechanical deformation processes in toughened and particle filled semicrystalline polymers: Part 2. Model representation for micromechanical deformation processes" *Polymer*. Vol. 39, 5699-5703 (1998b).
- Kotek J, Kelnar I, Synkova H, Stary Z, Baldrian J. " β -Polypropylene/wood flour composites: Effects of specific β -nucleation and coupling agent on mechanical behavior". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 103, 506 (2007)
- Lasheros J.M., Carrasquilla J.F., *Ciencia de Materiales*. Ed. Donostiarra, San Sebastián (1992).
- Lazzeri A., Zebarjad S.M., Pracella M., Cavalier K. and Rosa R. "Filler toughening of plastics. Part 1-The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO_3 /HDPE nanocomposites". *Polymer*. Vol. 46, 827-844 (2005).
- Li J.X., Cheung W.L., Jia D. "On deformation mechanisms of β -polypropylene: 2. Changes of lamellar structure caused by tensile load". *Polymer*. Vol. 40, 1219 (1999)
- Marco C., Gómez M.A. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) Madrid Vol. 1, 191 (2004).
- Muller-Hagedorn M., Bockhorn H., Krebs L., Muller U. "A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 68, 231(2003)



- Negro M.J., Manzanares P., Oliva J.M., Ballesteros I., Ballesteros M. "Changes in various physical/Chemical parameters of Pinus pinaster wood alter steam explosion pretreatment" *Biomasa Bioenergy*. Vol. 25, 301 (2003).
- Nielsen, L.E. *Mechanical properties of polymers and composites*, vol. 1, Marcel Dekker, New York. pp. 254 – 385. (1974)
- Nielsen, Lawrence E. "Predicting the properties of mixtures: mixture rules in science and engineering" M. Dekker. New York (1978).
- Ou Yu-Chun, Guo Ting-Tai, Fang Xiao-Ping, Yu Zhong-Zhen. Toughening and Reinforcing Polypropylene with Core–Shell Structured Fillers. *Journal Applied of Polymer Science*. Vol. 74, nº 10, 2397–2403 (1999).
- Pardo S.G., Bernal C., Abad M.J., Cano J., Barral Losada L. "Deformation and Fracture Behavior of PP/Ash Composites", *Composites Interfaces*, 16, 97-114 (2009).
- Pardo S.G., Bernal C., Ares A., Abad M.J., Cano J. "Rheological, thermal, and mechanical characterization of fly ash-thermoplastic composites with different coupling agents". *Polymer Composites*. Vol. 31, nº 10, 1722–1730 (2010)
- Rahail Parvaiz M., Mohanty Smita, Nayak Sanjay K. and Mahanwar P. A. "Polyetheretherketone (PEEK) Composites Reinforced with Fly Ash and Mica" *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 9, nº.1, 25-41. (2010)
- Ren Z., Shanks R. A. and Rook T. J. "Crystallization and melting of highly filled polypropylene composites prepared with surface-treated fillers". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 79, nº 11, 1942-1948. (2001).
- Sefain MZ, Nagieb ZA, El- Wakil NA, Nahum MM. "Thermal degradation of paper sheets made from wood treated with phenolic resin and bagasse pulps" *Thermochimica Acta*, 191, 21 (1991)
- Varga J, Ehrenstein GW, *Polypropylene: An A-Z Reference*, Ed. J. Karger-Kocsis, Kluwer Publishers, 51-59 (1999).
- Vu-Khanh T. and Fisa B. "Effects of fillers on fracture performance of thermoplastics: Strain energy density criterion" *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. Vol. 13, 11–19 (1990).
- Vu-Khanh T. and Fisa B. "Fracture behavior of mica-reinforced polypropylene: Effects of coupling agent, flake orientation, and degradation" *Polymer Composites*. Vol. 77, 219–226 (1986).
- Won S.-C. and Mai Y.-W. "Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon 6,6/polypropylene blends: 1. Structure–property relationships". *Polymer* 40, 1553–1566 (1999).

- Wu J.S., Yu D., Chan Chi Ming, KIM J.K., Mai Y.W. "Effect of Fiber Pretreatment Condition on the Interfacial Strength and Mechanical Properties of Wood Fiber/PP composites". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 76, nº 7, 1000-1010 (2000).
- Xi X.L., Fung K.L., Li R.K.Y., Tjong S.C., Mai Y.-W. "Structural and mechanical behavior of polypropylene/maleated styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene/sisal fiber composites prepared by injection molding" *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. Vol. 40, 1214-1222 (2002).
- Yuan Q., Jiang W., An L., and Li R.K.Y. "Effects of Filler Size and Heat Treatment on the Crystallization Behavior of Glass Bead-filled Polypropylene" *Journal Polymer Science. Part B: Polymer. Physics*. Vol. 43, 306-313 (2005 a).
- Yuan Q., Jiang W., An L., Christiansen J.D., and Li R.K.Y. "Competing Effect Between Filled Glass Bead and Induced β Crystal on the Tensile Properties of Polypropylene/Glass Bead Blends" *Journal Applied Polymer Science*. Vol. 96, 1729-1733 (2005 b).
- Zhou B, Ji.X., Sheng, Y., Wang, L., Jiang, Z. "Mechanical and thermal properties of poly(ether ether ketone) reinforced with CaCO₃" *European Polymer Journal*. Vol. 40, 2357–2363 (2004).
- Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Huétink J. and Gaymans R.J. "Toughening of polypropylene with carbonate particles" *Polymer*. Vol. 44, 261-275 (2003).

Capítulo 5:
Caracterización térmica

ÍNDICE

1. PROPIEDADES TÉRMICAS OBTENIDAS MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	187
1.1. Comportamiento térmico durante la etapa de enfriamiento. Cristalización dinámica.....	188
1.2. Comportamiento de fusión después de la cristalización dinámica....	194
2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	201
3. TEMPERATURA DE FLEXIÓN BAJO CARGA (HDT).....	211
4. BIBLIOGRAFÍA.....	213

1. PROPIEDADES TÉRMICAS OBTENIDAS MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

La presencia de aditivos, cargas, nucleantes, las condiciones de procesado y la historia térmica son factores que condicionan el comportamiento en el estado sólido del polipropileno. Además, las propiedades finales de los sistemas semicristalinos están relacionadas con el nivel de cristalinidad alcanzando durante su enfriamiento.

En general, el proceso de fusión ocurre en un intervalo de temperatura cuya anchura depende de la polidispersidad del polímero y de la existencia de irregularidades estructurales y morfológicas en los cristales poliméricos [Marco 2004]. En el caso del polipropileno, como el que se ha empleado en los ensayos DSC, pueden aparecer endotermas de fusión de forma más o menos compleja debido a la generación de diferentes familias de cristales, con la misma estructura cristalina, pero distinto tamaño y perfección laminar [Guerra 1984].

Algunos aditivos y/o cargas añadidos al polipropileno, pueden actuar como agentes nucleantes, aumentando la velocidad de cristalización y el porcentaje de cristalinidad del polímero. En general, el aumento de la cristalinidad produce un aumento en la rigidez del material y de los valores de temperatura de reblandecimiento bajo carga (HDT).

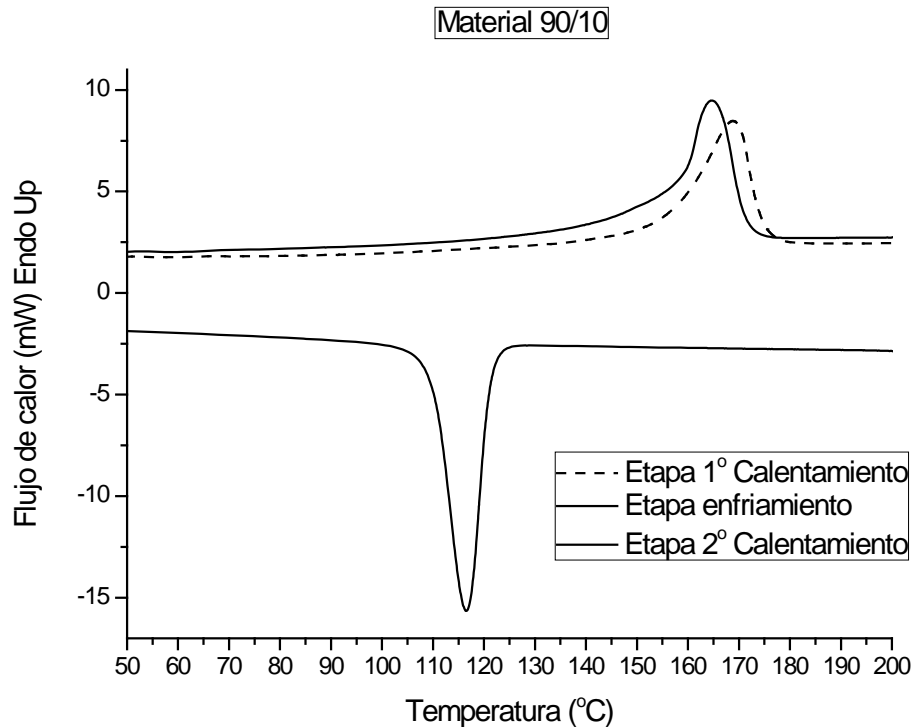


Figura 5.1. Termogramas correspondientes al compuesto PP/ceniza 90/10.

Tal como se ha detallado en el capítulo 3 para los ensayos DSC, todas las muestras fueron sometidas a un barrido de calentamiento para eliminar la historia térmica del material, seguido de una etapa de enfriamiento y la etapa de calentamiento posterior para detectar el comportamiento de las muestras durante su fusión. La velocidad de calentamiento o enfriamiento de los ensayos fue de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, en un rango de temperaturas comprendido entre 30 y $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Todas las composiciones, incluida la matriz de polipropileno, muestran termogramas similares durante la etapa de enfriamiento con un pico de cristalización estrecho y pronunciado. A continuación la etapa de segundo calentamiento refleja la señal de fusión. Un ejemplo de los termogramas obtenidos

se representa la Figura 5.1, que refleja las curvas DSC para el compuesto binario con un 10% de cenizas sin silano.

1.1. Comportamiento térmico durante la etapa de enfriamiento.

Cristalización dinámica.

En base a los termogramas obtenidos se han calculado los parámetros térmicos para los diferentes compuestos durante la etapa de enfriamiento tal y como se muestran a continuación en la tabla 5.1.

La temperatura de cristalización, T_C , se considera como la correspondiente al mínimo de la exoterma obtenida en el proceso de enfriamiento. La entalpía de la transición, ΔH , se determinó como el área de la exoterma, tomando como límites las desviaciones correspondientes a la línea de base. El cálculo del porcentaje de cristalinidad se obtuvo mediante el cociente entre la entalpía de cristalización (ΔH) y la entalpía asociada al polipropileno isotáctico 100% cristalino (ΔH_{100}), donde ΔH_{100} toma el valor de 195.0 J.g^{-1} , tal y como se ha relatado en el capítulo 3 [Fatou J.G. 1971].

Como consideración se debe aclarar que el OBC cristaliza en el mismo rango de temperaturas que el PP, en las formulaciones ternarias, existe una pequeña porción de entalpía correspondiente a la cristalización del copolímero. Sin embargo, se puede considerar despreciable su valor ya que la entalpía de cristalización obtenida bajo las mismas condiciones de enfriamiento, para el copolímero OBC puro es de $29,6 \text{ J/g}$ frente a la del polipropileno puro ($108,4 \text{ J/g}$). Si además se tiene en cuenta la fracción másica aportada por el copolímero al



conjunto de la matriz polimérica, y que todas las formulaciones ternarias poseen la misma cantidad total de copolímero; la interpretación de los datos obtenidos y su tendencia se pueden considerar como válidos.

Muestra PP/OBC/ceniza (% en peso)	T_C	ΔH_C (J/g _{PP})	Cristalinidad, α (%)
PP	116,5	108,4	55,6
OBC	96,5	29,6*	-
90/10	121,1	97,3	49,9
80/20	120,8	112,6	57,7
70/30	121,5	119,0	61,0
90/10s	121,5	105,9	54,3
80/20s	122,0	104,3	53,5
70/30s	122,3	119,5	61,3
80/10/10s	117,2	125,5	64,4
70/10/20s	118,7	127,3	65,3
60/10/30s	117,5	140,3	71,9

*entalpia J/g_{OBC}

Tabla 5.1. Comportamiento de la cristalización para los diferentes compuestos investigados.

En los sistemas binarios PP/cenizas, la temperatura de cristalización (T_C) aumenta con el contenido de cenizas. El pico de cristalización del polipropileno se desplaza a temperaturas mayores, lo que sugiere que la cristalización del polipropileno comienza antes y que las cenizas actúan como agentes nucleantes, aumentando

la velocidad de cristalización. El efecto nucleante es muy similar cuando se emplean cenizas tratadas con silano en los materiales compuestos.

Todo ello se muestra de acuerdo con otros estudios que aparecen en la bibliografía, donde se reporta cómo las partículas de relleno influyen en la nucleación de los cristales de PP aumentando su temperatura de cristalización [Bartczak Z. 1999]. Otros autores como Chaudhary y sus colaboradores, establecieron que la incorporación de partículas de cenizas de sílice (obtenidas de combustión de carbón) aumenta la temperatura del pico de cristalización hasta en unos 10 °C [Chaudhary D.S. 2004]. Este hecho sugiere la buena interacción entre las partículas de cenizas y la matriz polimérica durante el mezclado. Si se añade el silano a las partículas de ceniza, el PP incrementa aún más su T_c , en una tendencia ascendente con el contenido de cenizas. Además las variaciones sufridas en la entalpía de cristalización son menores en formulaciones con silano frente a los compuestos sin silano. Lo mismo sucede en la cristalinidad, las composiciones tratadas con silano presentan mayor estabilidad en su cristalinidad en función del porcentaje de cenizas y con valores similares a la matriz.

Para los compuestos PP/OBC/cenizas, los valores de la temperatura de cristalización (T_c) se mantienen sin variaciones importantes con respecto a los valores del polipropileno. Se ha demostrado que la temperatura de cristalización del PP desciende en mezclas con copolímeros olefínicos como el OBC. La razón se encuentra en que los bloques olefínicos tienden a difundirse dentro de la matriz de polipropileno y pueden dificultar el acceso de las cadenas de PP para redistribuirse y permitir el crecimiento de los núcleos, dando como resultado una matriz con menor porcentaje de cristalinidad.



El efecto es más evidente o pronunciado en los materiales compuestos con un ratio OBC:cenizas 1:1 (es decir muestras 80/10/10s), ya que la cantidad de cenizas es baja y hay más OBC libre, no asociado a las partículas de cenizas, que forman microdominios en la matriz de polipropileno. A mayor cantidad de cenizas, ratios OBC:cenizas 1:2 y 1:3, el OBC está localizado principalmente alrededor de las partículas y afecta a la cristalinidad del PP en las regiones interfaciales. El descenso de los valores de la T_C es menor o incluso desaparece en estos casos. Con respecto a la entalpía de cristalización y cristalinidad, la tendencia general es un aumento de ambos parámetros con el contenido de cenizas. Sin embargo, la temperatura de cristalización alcanza el máximo en concentraciones del 20% en peso de cenizas.

Por otro lado, el aumento de la rigidez de los compuestos en función de la cantidad de cenizas, observado en los ensayos de tracción comentados en el capítulo 4, puede estar relacionado con el aumento del grado de cristalinidad del polipropileno. En general, la cristalinidad ha sido superior en los materiales compuestos que en el polipropileno puro.

Cuando se emplearon cenizas tratadas con silano, la cristalinidad medida es similar a la del polipropileno puro. El exceso de grupos silanoles en las muestras puede provocar puntos de entrecruzamiento, dificultando la movilidad de las cadenas de PP y el incremento de cristalinidad. De los datos obtenidos, las muestras 90/10s y 80/20s presentan un grado de cristalinidad similar a la del PP empleado. Sin embargo, con el 30% de cenizas, aumenta el grado de cristalinidad, aunque la ceniza sea tratada con silano.

Respecto a los datos de cristalinidad del PP obtenidos en las formulaciones con OBC, aumentan desde un 64,4% hasta un 71,9%. Aunque cabe destacar que una pequeña porción de la entalpía de cristalización corresponde a la cristalización del copolímero OBC que ocurre en el mismo rango de temperatura, la tendencia de los datos es válida y los valores están siempre muy por encima de la cristalinidad mostrada por el polipropileno. Estos datos pueden ser relacionados con los resultados reológicos obtenidos en trabajos previos [Ares Ana 2010], donde se demostró que la fracción de OBC aumenta la fluidez del PP y facilita el crecimiento de los cristales.

Tanto la influencia del relleno de cenizas en la cristalinidad como en la temperatura de cristalización de los compuestos, se puede comprender considerando que durante el enfriamiento, las partículas de cenizas actúan como agentes nucleantes mediante la provisión de lugares en su superficie de baja energía para la formación de un gran número de pequeños cristales esferulíticos. Además, la capacidad de aumentar la cristalinidad por el nucleante (ceniza) es mayor cuanto mejor se pueda dispersar dentro de la matriz polimérica. Otros autores, han demostrado que en sistemas altamente cargados, en donde los movimientos de las cadenas poliméricas del polipropileno se ve limitado por la presencia de las cargas, la cristalinidad puede descender [Khalil Royá 2007, Ren Z. 2001, Nath DCD 2010] Los dos efectos, el efecto de nucleación debido a las partículas de cenizas y la reducción de la movilidad de cadenas del PP, son competitivos y predominará uno u otro en función del contenido de las cenizas.



1.2. Comportamiento de fusión después de la cristalización dinámica.

Una vez que todas las muestras tienen la misma historia térmica, se estudia el comportamiento a fusión después de la cristalización dinámica. La temperatura de fusión, T_m , se considera como la correspondiente al máximo de la endoterma de fusión obtenida en el barrido de calentamiento. La entalpía de la transición, ΔH , se determinó como el área bajo el termograma tomando como límites las desviaciones correspondientes a la línea de base. El nivel de cristalinidad del polipropileno, se calculó mediante la relación entre la entalpía de cristalización (ΔH) y la entalpía asociada al polipropileno isotáctico 100% cristalino (ΔH_{100}), donde ΔH_{100} toma el valor de 195.0 J.g^{-1} [Fatou JG 1971].

En esta etapa, los procesos de fusión del OBC y del PP transcurren en rangos de temperaturas diferentes, y por lo tanto, en los termogramas aparecen dos puntos de fusión diferenciados, T_{m1} y T_{m2} respectivamente. Para una mejor comprensión del comportamiento a fusión de los materiales, se representan los termogramas característicos en las páginas siguientes (ver Figuras 5.2, 5.3 y 5.4).

En base a las curvas DSC obtenidas durante esta etapa, se han calculado los parámetros térmicos para los diferentes compuestos que se muestran a continuación en la tabla 5.2.

Muestra PP/OBC/ceniza (% en peso)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH (J/g _{PP})	Cristalinidad, α (%)
PP	-	166,1	99,8	51,2
OBC	122,7	-	22,0*	-
90/10	-	164,3	82,1	42,1
80/20	-	164,0	91,9	47,1
70/30	-	164,2	95,2	48,8
90/10s	-	164,3	91,2	46,8
80/20s	-	165,0	88,0	45,1
70/30s	-	165,2	98,7	50,6
80/10/10s	125,6	164,8	89,5	45,9
70/10/20s	124,7	166,1	97,8	50,2
60/10/30s	123,7	163,9	103,1	52,8

*entalpia J/g_{OBC}

Tabla 5.2. Comportamiento de fusión para los diferentes compuestos (datos obtenidos en el segundo calentamiento).

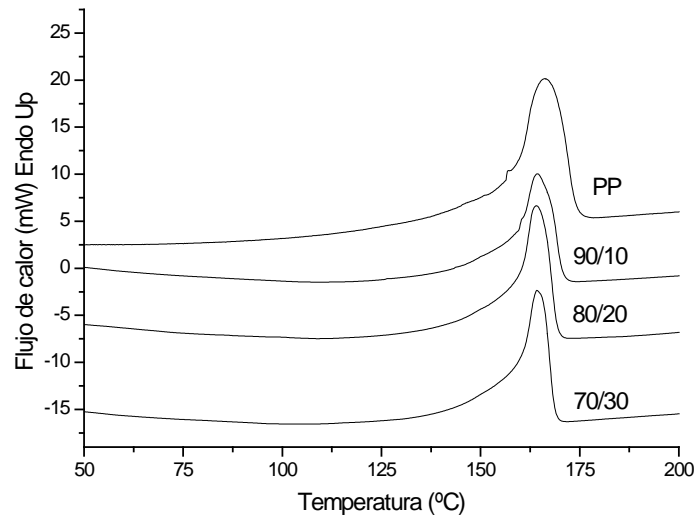


Figura 5.2. Termograma correspondiente al segundo calentamiento en compuestos binarios sin silano a 10° C/min.

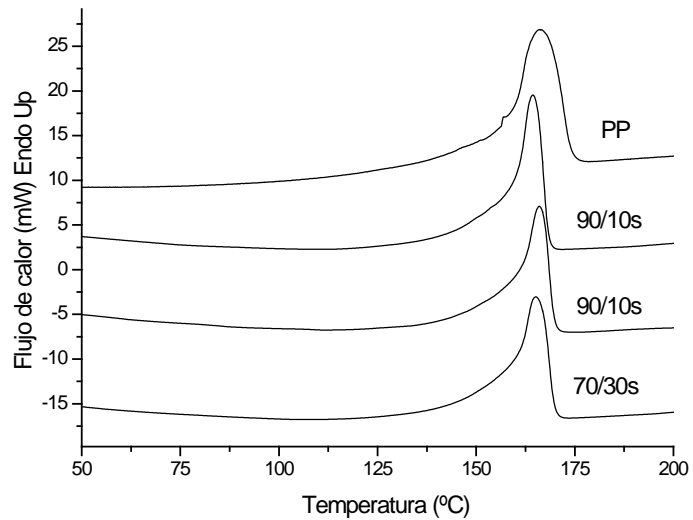


Figura 5.3. Termograma correspondiente al segundo calentamiento en compuestos binarios con silano a 10° C/min.

Durante la etapa de calentamiento de las muestras binarias, la temperatura de fusión correspondiente al polipropileno (T_{m2}) desciende ligeramente respecto del

valor en el polipropileno puro. Estos datos indican que la perfección y tamaño de los cristales de polipropileno es menor, probablemente debido a la formación de dominios cristalinos localizados alrededor de las partículas de ceniza.

El tamaño de las partículas de cenizas, también puede influir en la morfología del estado cristalino [Yuan Q. 2005a, b]. En este estudio, la distribución del tamaño de partícula de cenizas es bastante amplio, probablemente este hecho puede promover un estado cristalino heterogéneo en el polipropileno con la formación de cristales de diferentes tamaños y perfección.

La actividad de nucleación por parte de las partículas y cargas minerales en general, se asocia a la posibilidad de que dichas partículas posean lugares de adsorción para las moléculas poliméricas sobre su superficie [Fujiyama M. 1992]. Si se aplica un recubrimiento lubricante y/u otro tipo de reactivo que aísla el polipropileno de las partículas de carga (ceniza en este caso), en teoría se evita la organización de las macromoléculas en la superficie de las partículas. Sin embargo, otros autores [Velasco 1996 y Alonso 1997], han reportado que los tratamientos superficiales de tipo silano, sobre rellenos minerales como el talco, aumentan la actividad de nucleación; incrementando los valores de temperatura de fusión, T_m , y el porcentaje de cristalinidad. En este caso, la temperatura de fusión aumenta muy ligeramente al introducir el silano de las formulaciones.

El grado de cristalinidad de los compuestos con formulaciones binarias en general evoluciona de forma similar a los valores de la temperatura de fusión, T_{m2} . Si se comparan los datos de cristalinidad calculada a partir de la entalpía de fusión y los valores calculados en la etapa de enfriamiento para las muestras binarias, a partir de la entalpía de cristalización, se observa que los valores absolutos de



cristalinidad son menores que los obtenidos en la etapa de cristalización dinámica, lo cual se puede atribuir a las dificultades para trazar la línea de base correcta y a errores inevitables durante el proceso de integración necesario para su cálculo.

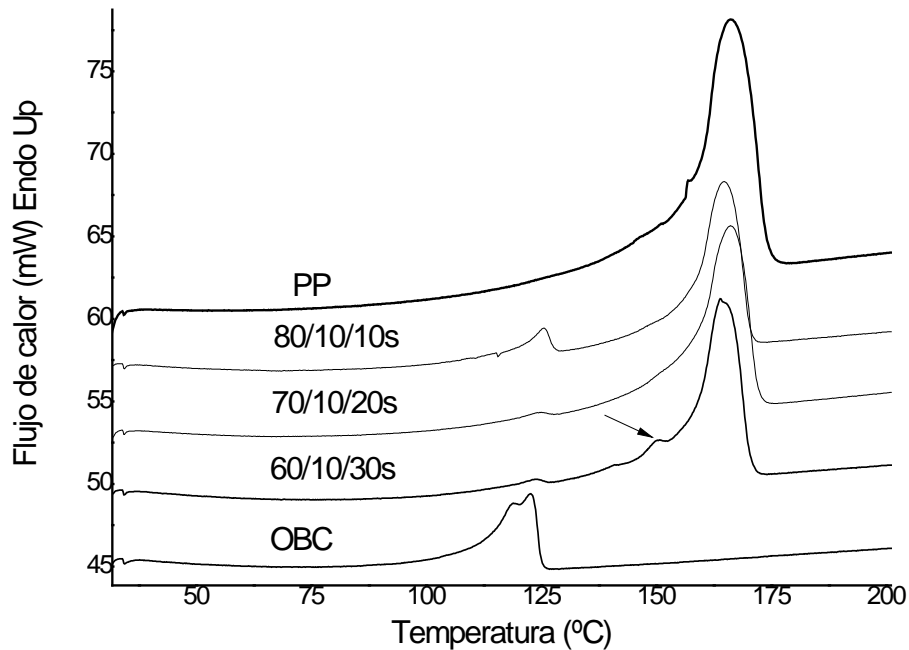


Figura 5.4. Termograma correspondiente al segundo calentamiento en compuestos ternarios a 10° C/min.

Los termogramas de la Figura 5.4 muestran como en los compuestos ternarios aparecen 2 picos de fusión: el primero se corresponde a la fusión del copolímero OBC (entorno a 120-125 °C) y el segundo a la fusión del polipropileno (entorno a 166 °C). Los valores de las temperaturas de fusión prácticamente permanecen constantes con el contenido de cenizas.

El termograma de fusión del compuesto 80/10/10s (con un ratio OBC:cenizas igual a 1:1) muestra claramente el pico de fusión del OBC, pero éste pico va siendo menos visible conforme el ratio OBC:cenizas desciende. Esto es debido, a que en este caso, hay suficiente copolímero OBC libre capaz de cristalizar de forma independiente produciendo un pico visible en el termograma durante el proceso de fusión. A medida que el ratio OBC:cenizas disminuye, la mayoría del copolímero se localiza en la zona de la interfase cenizas-polipropileno, donde no puede cristalizar fácilmente.

Los valores del grado de cristalinidad del polipropileno confirman el hecho de que el menor valor corresponde al compuesto 80/10/10s. Para los demás compuestos ternarios, la cristalinidad aumenta con el contenido en cenizas, aunque tiene valores similares a la matriz de polipropileno puro.

El aumento en el grado de cristalinidad del PP está probablemente asociado a la modificación del estado cristalino en la zona comprendida entre las partículas de cenizas. Las partículas de cenizas tratadas con silano han sido recubiertas por una capa de copolímero OBC durante el procesado de los compuestos y luego, han sido incluidas en la matriz por extrusión. Aun así, las cadenas de polipropileno se pueden introducir entre las grandes partículas “blandas-duras” de OBC-cenizas y son capaces de reorganizarse para formar nuevas regiones cristalinas en la matriz de polipropileno.

Cabe destacar que en las muestras con un 30% de cenizas (60/10/30s) el termograma muestra un hombro en el pico de fusión entorno a 150 °C, lo cuál apunta a que la estructura cristalina del polipropileno posee una pequeña fracción del polimorfo β . En un sistema de polipropileno cargado, el relleno puede



promover la formación de un sistema cristalino diferente del sistema monoclinico α que se desarrolla en condiciones normales de enfriamiento. Algunos autores han demostrado [Nath D.C.D. 2009, Yuan Q. 2005 a, b] como las superficies de las partículas rígidas actúan como lugares de nucleación de cristales β .

A priori la cristalización del polipropileno en fase β (la más común después de la fase α) puede modificar las propiedades finales del material compuesto. Diversos autores han publicado estudios en donde se pone de manifiesto este efecto, tanto en las propiedades mecánicas [Varga J. 1999, Kotek J. 2007], en resistencia a la fractura [Jacoby P. 1986], en el comportamiento en fusión [Li J.X. 1999-b] o en la resistencia al impacto [Karger-Kocsis J. 1999].

En este caso, sin embargo, no se han observado cambios en las propiedades macroscópicas atribuibles claramente a la existencia de una pequeña porción de fase β en el estado cristalino del PP.

2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

El estudio de la degradación térmica es un aspecto fundamental en el desarrollo de los materiales compuestos que contienen rellenos, ya que permite estudiar su estabilidad térmica y como varia con la adición de cenizas y del copolímero OBC.

Este análisis se basa en ensayos térmicos realizados en una balanza TGA. Se hicieron ensayos dinámicos donde se calentó la muestra a velocidad constante y se midió la pérdida de masa en función de la temperatura.

Tanto la velocidad de calentamiento de la muestra, en nuestro caso de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, como la atmósfera del horno, inerte con gas argón para este estudio, tienen una fuerte influencia sobre los termogramas obtenidos. En cuanto al tamaño de las muestras se optó por tomar masas de 10-12 mg, aproximadamente.

Durante la degradación del material se pueden identificar una serie de temperaturas características en la curva de degradación como son: T_i , temperatura de inicio de degradación (cuando se detecta pérdida de masa por degradación), T_f , temperatura final del proceso de degradación y T_{onset} , o también llamada temperatura de degradación, que es la temperatura en la que se produce una pérdida de masa muy brusca.

Además, se representó también la velocidad de pérdida de masa en cada etapa mediante la curva derivada (DTA), determinándose la temperatura a la que ocurre la velocidad máxima de descomposición ($T_{\text{máx}}$). En la Figura 5.5 se indican todas las temperaturas significativas de un termograma obtenido en TGA.

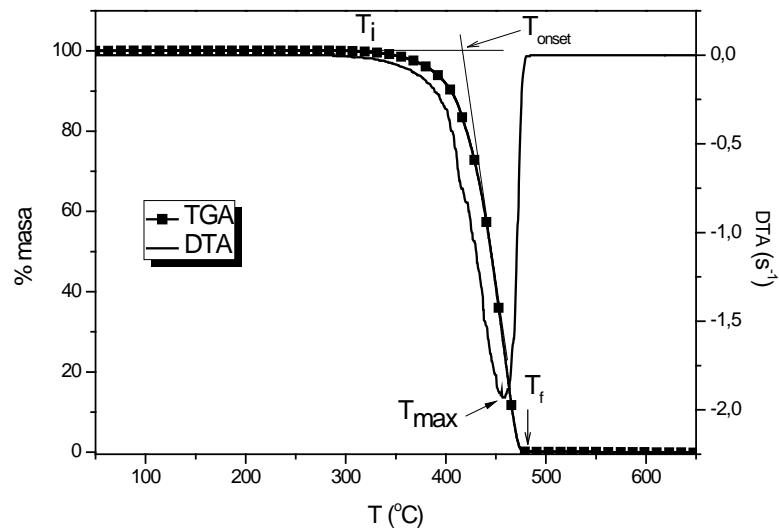


Figura 5.5. Identificación de las temperaturas características en un termograma de TGA con la curva derivada correspondiente, DTA.

Las cenizas

La Figura 5.6 muestra el termograma de descomposición de las cenizas empleadas (TGA), así como la derivada de la curva termogravimétrica (DTA), a la velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmósfera inerte.

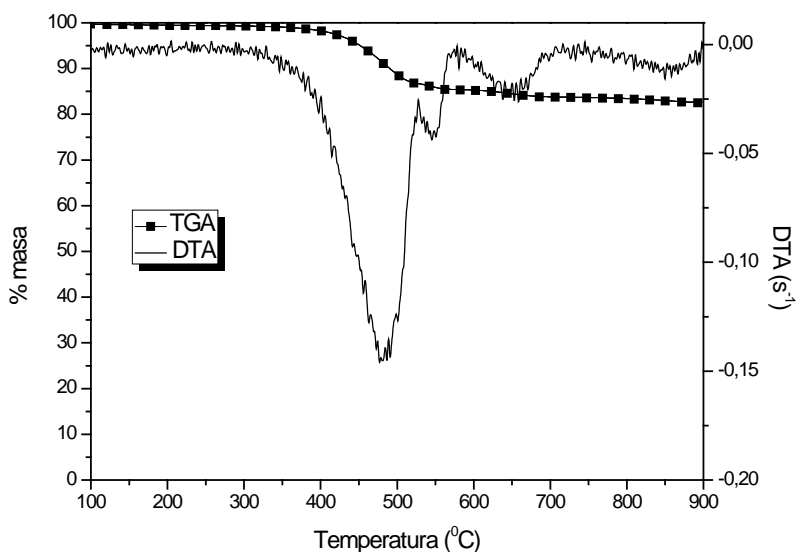


Figura 5.6. Curva TGA y DTA de la ceniza empleada.

Se puede apreciar que las cenizas son térmicamente estables en las condiciones de procesado que se emplearon para preparar los materiales compuestos de este estudio (180 °C).

Las cenizas presentan una temperatura máxima de degradación a 481 °C y otra fracción a 545 °C. A partir de 600°C la fracción orgánica presente en las cenizas ha desaparecido y la masa de la muestra permanece constante en función de la temperatura del ensayo. La pérdida de masa sufrida, un 14.8 % durante el rango de temperaturas del ensayo, se puede atribuir a la fracción de materia orgánica que no se ha eliminado por una combustión incompleta, durante el proceso de quemado de la biomasa de la que proceden.

Es de esperar que los principales eventos de degradación, que ocurren entre 400 y 570 °C, sean acordes a los de la degradación de la madera [Muller–Hagedorn M. 2003]. Chaudhary y colaboradores realizaron estudios termogravimétricos sobre



muestras de cenizas provenientes de cascarilla de arroz, estableciendo que las cenizas pueden poseer un intervalo de degradación debido a la pérdida de agua y volátiles entre 50 y 450 °C; en nuestro caso ese intervalo se alargó hasta 545 °C. [Chaudhary D.S. 2005, Khalil R. 2007].

El polipropileno

Para el estudio de la degradación térmica del PP se realizaron ensayos dinámicos a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y en atmósfera inerte (argón). La Figura muestra el termograma obtenido y su curva derivada.

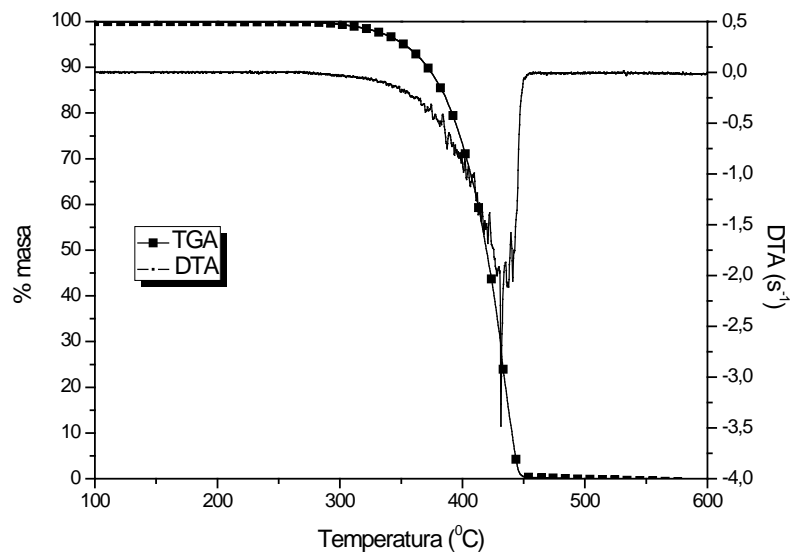


Figura 5.7. Curva TGA y DTA del polipropileno empleado.

Durante la degradación térmica del polipropileno se induce la rotura de las cadenas macromoleculares y la formación de productos de bajo peso molecular [Areizaga J. 2002]. La degradación tiene lugar en un sólo paso, que comienza

aproximadamente a 350 °C y finaliza a 450 °C, siendo los trímeros de polipropileno los principales productos de su descomposición. La temperatura a la que se produce el máximo en la velocidad de degradación (temperatura del pico de la derivada) es de 436 °C.

Copolímero olefínico de bloque (OBC)

Los copolímeros olefínicos de bloque forman un tipo de termoplásticos que presentan alta temperatura de fusión y bajas temperaturas de transición vítrea, ya que están basados en monómeros de etileno y alfa-olefinas solamente (como por ejemplo, propileno, buteno, hexeno y octeno). Por todo ello, el copolímero empleado puede presentar varias etapas de degradación correspondientes a las diferentes cadenas olefínicas que lo componen.

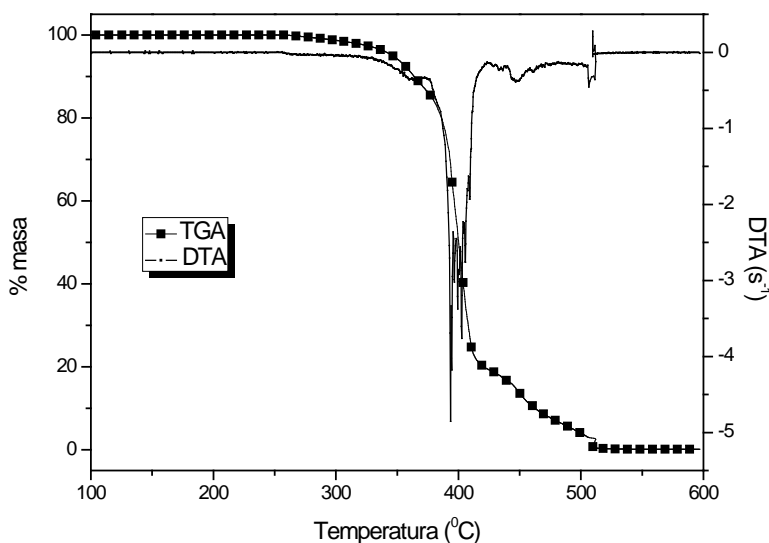
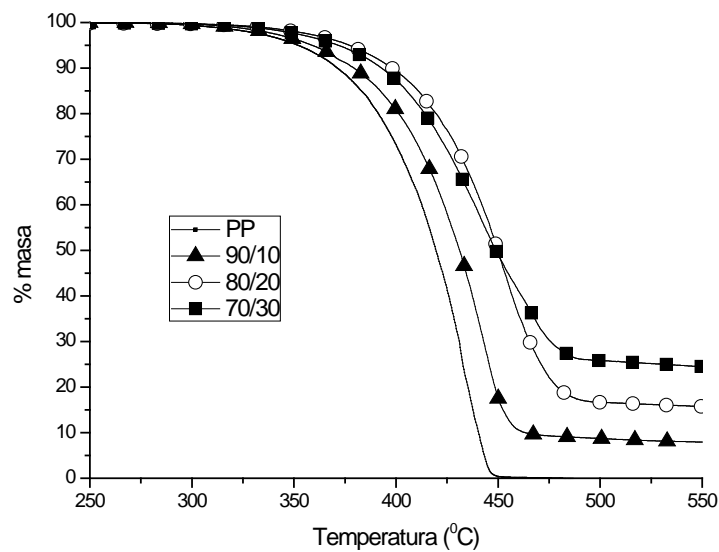


Figura 5.8. Curva TGA y DTA del OBC.

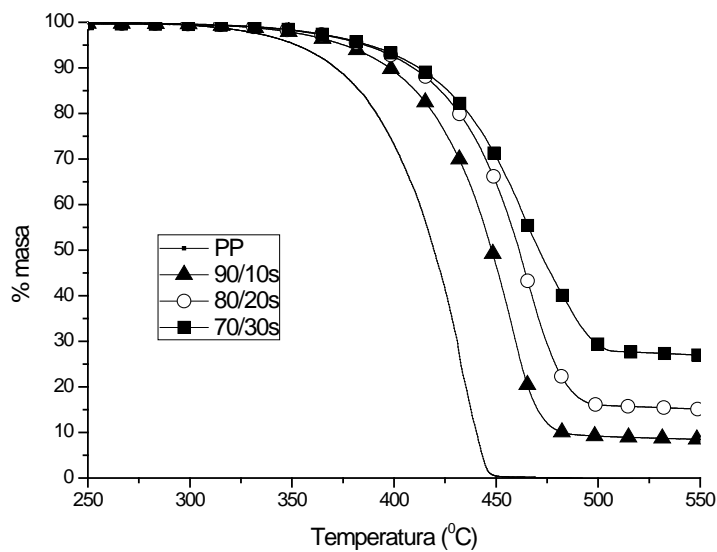


Su temperatura máxima de degradación se produce, según la curvaDTA, a unos 394 °C, en donde sufre una pérdida de masa del 80% en peso y a partir de 505 °C su degradación es completa. La presencia de los bloques de sección dura parece justificar su alta temperatura de degradación, superior a un elastómero poliolefínico convencional (POE).

A continuación, se muestran las curvas de degradación térmica obtenidas mediante TGA para los diferentes compuestos.



a)



b)

Figura 5.9. Curvas TGA para compuestos de PP/cenizas: a) sin silano y b) con silano.

Analizando las curvas obtenidas en la balanza termogravimétrica (Figura 5.9), se observa que las cenizas aumentan la temperatura de degradación del polímero, con respecto al valor de la matriz pura y éste aumento mejora en función de la cantidad de ceniza aportada a la composición, excepto en el caso de la formulación 70/30.

Además la adición del agente de acoplamiento produce valores de temperatura de degradación mayores en las formulaciones de compuestos análogos. Esto se puede atribuir al hecho de que es necesario aportar más energía para la ruptura de los enlaces formados entre los grupos activos de ceniza-silano-polímero.

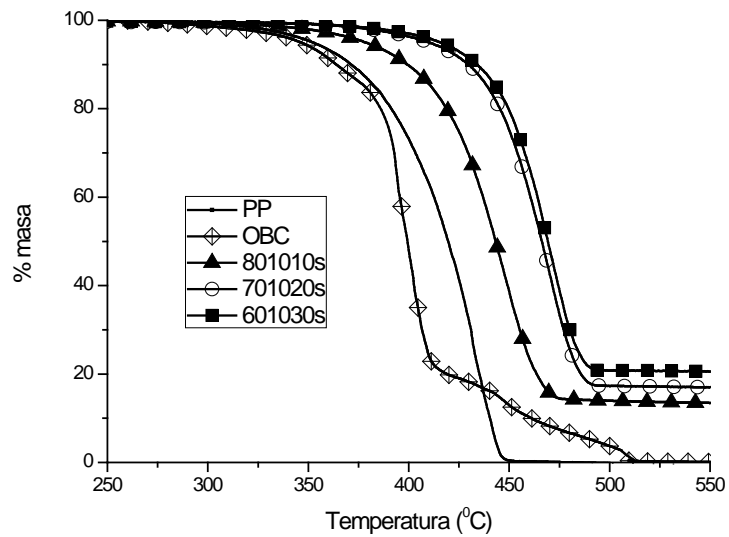


Figura 5.10. Curvas TGA para compuestos de PP/OBC/cenizas.

La Figura 5.10 confirma que para los materiales PP/OBC/cenizas, la temperatura de degradación aumenta con el contenido de cenizas. La degradación se produce en una sola etapa, aunque el OBC puro presente una degradación escalonada a partir de los 400 °C.

Para determinar el valor de la temperatura a la que ocurre la velocidad máxima de descomposición de cada componente ($T_{m\acute{a}x}$), se realizó un análisis DTA a cada muestra. La tabla 5.3 muestra los valores obtenidos.

Muestra	% residuo (%)	T_i (°C)	T_{onset} (°C)	T_f (°C)	$T_{máx}$ (°C)
PP	0	352	395	453	436
OBC	0	346	383	512	394
90/10	7,6	358	401	468	444
80/20	14,9	377	412	502	453
70/30	23,4	372	399	495	445
90/10s	8,1	375	422	488	459
80/20s	14,4	385	431	507	466
70/30s	26,1	387	424	512	472
80/10/10s	13,1	378	412	477	451
70/10/20s	16,7	410	442	492	471
60/10/30s	20,8	416	444	494	465

Tabla 5.3. Temperatura características y porcentaje de residuos de los materiales estudiados.

Conforme aumenta el porcentaje de cenizas, el proceso de degradación transcurre en un intervalo de temperaturas más amplio y en general comienza a temperaturas más elevadas (T_i , crece) (tal y como se refleja en los valores de la tabla 5.3). El análisis de la curva derivada (DTA) para los compuestos binarios muestra que sólo se produce un pico correspondiente con una etapa única en el proceso de degradación del material. En todos los casos, los valores de $T_{máx}$ son mayores que la matriz de polipropileno, tal como se apreciaba anteriormente en la Figura 5.9.



El efecto del silano provoca mayores valores de $T_{m\acute{a}x}$ en los compuestos binarios

En los compuestos PP/OBC/cenizas los valores de la $T_{m\acute{a}x}$ son un poco menores a los compuestos análogos de PP/cenizas con silano, excepto con un 20% en peso de cenizas donde alcanza valores superiores a 470 °C en las muestras con OBC.

Los valores de T_{onset} reflejan que los materiales compuestos tienen una mayor estabilidad térmica que el PP.

3. TEMPERATURA DE FLEXIÓN BAJO CARGA (HDT).

Para determinar la temperatura máxima de uso de los nuevos materiales compuestos se determinó la temperatura de flexión bajo carga (HDT) de las distintas formulaciones.

Los valores HDT se midieron de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 75:2005 y con una velocidad de calentamiento de $120\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$. El calentamiento de las probetas se realizó en un baño de aceite de silicona, para asegurar la uniformidad de la temperatura durante el ensayo.

Muestra	HDT ($^{\circ}\text{C}$)
PP	$74,4 \pm 2,0$
90/10	$83,0 \pm 2,8$
80/20	$81,2 \pm 1,3$
70/30	$97,5 \pm 0,3$
90/10s	$87,0 \pm 3,2$
80/20s	$83,2 \pm 1,6$
70/30s	$92,6 \pm 3,2$
80/10/10s	$71,8 \pm 1,3$
70/10/20s	$63,6 \pm 0,1$
60/10/30s	$59,8 \pm 1,4$

Tabla 5.4. Valores de HDT de los materiales estudiados.



Los resultados recogidos en la tabla 5.4, indican que el valor HDT del polipropileno crece si el polímero está cargado con partículas de cenizas; tal y como sucede en los compuestos binarios con y sin silano. Este comportamiento suele ser general en los plásticos cargados con partículas rígidas, pues la simple presencia de éstas reduce la deformabilidad del conjunto al restringir la deformación de la matriz.

En ambas series, los valores presentan un descenso en porcentajes del 20% en peso, en estas muestras la adhesión partícula-matriz no es buena, y por ello la interfase es poco resistente, provocándose fácilmente la desunión entre las partículas y la matriz. De esta forma disminuye la transmisión de esfuerzos entre ambas, aumentando la deformación a una menor temperatura.

Para los compuestos ternarios PP/OBC/cenizas, los valores y la tendencia de los mismos según aumenta el contenido de cenizas es diferente. Por un lado, los valores HDT de estos compuestos son menores que la matriz pura, lo cuál se atribuye a la presencia de copolímero. El OBC posee por su naturaleza elastomérica, menores valores de HDT y mayor fluidez, por tanto al aumentar la temperatura durante el ensayo, la fase de copolímero se vuelve más fluida y probablemente debilita la rigidez del material, con lo que se reduce su resistencia a la flexión y por tanto el valor HDT del compuesto. Por otro lado, el valor de HDT disminuye con el contenido de cenizas, debido a que es mayor el número de partículas recubiertas de copolímero y por tanto se acentúa el efecto anteriormente mencionado.

4. BIBLIOGRAFÍA

- Areizaga J, Cortázar MM, Elorza JM, Iruin JJ, Polímeros, Ed. Síntesis. Cap. 9 (2002)
- Ares Ana, Pardo Santiago G., Abad María J., Cano Jesús and Barral Luis. "Effect of aminomethoxy silane and olefin block copolymer on rheomechanical and morphological behavior of fly ash-filled polypropylene compuestos", *Rheologica Acta*. Vol. 49, 607-618 (2010).
- Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. "Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles." *Polymer*. Vol. 40, 2347-2365 (1999).
- Chaudhary D.S., Jollands Margaret, Cser F. "Crystallinity of polypropylene-silica ash compuestos affected by the mixing conditions: DSC studies", *Polymer and Polymer Compuestos*, vol. 12, nº5, 383-398 (2004)
- Chaudhary Deeptangshu S., Jollands Margaret, "Tensile and impact performance of polypropylene microcomposite system : Effect of novel silica ash filler" *Polymer and Polymer Compuestos*. Vol. 13, nº6, 627-635 (2005).
- Fasce Laura A., Frontini Patricia M., Wong Shing-Chung, Mai Yiu-Wing. "Polypropylene Modified with Elastomeric Metallocene-Catalyzed Polyolefin Blends: Fracture Behavior and Development of Damage Mechanisms". *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 42, 1075–1089 (2004).
- Fatou J.G. "'Melting temperature and enthalpy of isotactic polypropylene'," *European Polymer Journal*. Vol. 7, 1057-1064 (1971).
- Fujiyama M. "Crystal Orientation in Injection Moldings of Flaky Filler-Filled Polypropylenes" *International Polymer Processing*, 8, 84-96 (1992).
- Guerra C., Petracconne V., Corradini P. "Crystalline order and melting behavior of isotactic polypropylene (α form)" *Journal Polymer Science, Polymer Physic*. Vol. 22, 1029-1039 (1984)
- ISO 845. Cellular plastics and rubbers -- Determination of apparent density (2006).
- Jacoby P., Bersted B.H., Kissel W.J., Smith C.E. "Studies on the β -crystalline form of isotactic polypropylene" *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 24, 461-491 (1986)
- Karger-Kocsis J, Mouzakis D.E., Ehrenstein G.W., Varga J. "Instrumented tensile and falling weight impact response of injection-molded α - and β -phase polypropylene homopolymers with various melt flow indices" *Journal of Applied Polymer Science*. 73, 1205-1214 (1999)
- Khalil Roya, Chryss Andrew George, Jollands Margaret, Bhattacharya Satinath "Effect of coupling agents on the crystallinity and viscoelastic properties of compuestos of rice



- hull ash-filled polypropylene” *Journal of Material Science*. Vol. 42, 10219–10227 (2007)
- Kotek J., Kelnar I., Synkova H., Stary Z., Baldrian J. “ β -Polypropylene/wood flour compuestos: Effects of specific β -nucleation and coupling agent on mechanical behavior”. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 103, 506-511 (2007)
 - Lasheros J.M., Carrasquilla J.F., *Ciencia de Materiales*. Ed. Donostiarra, San Sebastián (1992).
 - Li J.X., Cheung W.L., Jia D. “On deformation mechanisms of β -polypropylene: 2. Changes of lamellar structure caused by tensile load”. *Polymer*. Vol. 40, 1219-1222 (1999).
 - Marco C, Gómez MA. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) Madrid Vol. 1, 191 (2004).
 - Muller–Hagedorn M., Bockhorn H., Krebs L., Muller M.J.”A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 68, 231-249, (2003).
 - Nath D.C.D., Bandyopadhyay S., Yu A., Blackburn D., White C., Varughese S. “Isothermal crystallization kinetics of fly ash filled iso-polypropylene composite- and a new physical approach” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 99, 423-429 (2010).
 - Nath D.C.D., Bandyopadhyay S., Yu A., Zeng Q., Das T., Blackburn D., White C. “Structure-property interface correlation of fly ash-isotactic polypropylene composites” *Journal of Material Science*. Vol. 44, 6078-6089 (2009).
 - Nielsen L.E. *Mechanical properties of polymers and compuestos*, vol. 1, Marcel Dekker, New York. pp. 254 – 385. (1974)
 - Nielsen Lawrence E. “Predicting the properties of mixtures: mixture rules in science and engineering” M. Dekker. New York (1978).
 - Pardo S.G., Bernal C., Abad M.J., Cano J., Barral Losada L. “Deformation and Fracture Behavior of PP/Ash Compuestos”, *Compuestos Interfaces*, 16, 97-114 (2009).
 - Pardo S.G., Bernal C., Ares A., Abad M.J., Cano J. “Rheological, thermal, and mechanical characterization of fly ash-thermoplastic compuestos with different coupling agents”. *Polymer Compuestos*. Vol. 31, nº 10, 1722–1730 (2010)
 - Rahail Parvaiz M., Mohanty Smita, Nayak Sanjay K. and Mahanwar P. A. “Polyetheretherketone (PEEK) Compuestos Reinforced with Fly Ash and Mica” *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 9, nº.1, 25-41. (2010)
 - Ren Z., Shanks R. A. and Rook T. J.”Crystallization and melting of highly filled polypropylene compuestos prepared with surface-treated fillers”. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 79, nº 11, 1942-1948. (2001).

- UNE-EN ISO 1133:2006 Plásticos. Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos en masa (IFM) y en volumen (IFV).
- UNE-EN ISO 75-1:2005. Plásticos. Determinación de la temperatura de flexión bajo carga. Parte 1: Método general de ensayo.
- Varga J., Ehrenstein G.W. Polypropylene: An A-Z Reference, Ed. J. Karger-Kocsis, Kluwer Publishers, 51-59 (1999).
- Won S.-C. and Mai Y.-W. "Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon 6,6/polypropylene blends: 1. Structure–property relationships". *Polymer* 40, 1553–1566 (1999).
- Xi X.L., Fung K.L., Li R.K.Y., Tjong S.C., Mai Y.-W. "Structural and mechanical behavior of polypropylene/maleated styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene/sisal fiber compuestos prepared by injection molding" *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. Vol. 40, 1214-1222 (2002).
- Yuan Q., Jiang W., An L., and Li R.K.Y. "Effects of Filler Size and Heat Treatment on the Crystallization Behavior of Glass Bead-filled Polypropylene" *Journal Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, Vol. 43, 306-313 (2005 a).
- Yuan Q., Jiang W., An L., Christiansen J.D., and Li R.K.Y. "Competing Effect Between Filled Glass Bead and Induced β Crystal on the Tensile Properties of Polypropylene/Glass Bead Blends" *Journal Applied. Polymer Science*, 96, 1729-1733 (2005 b).
- Zhou B., Ji X., Sheng Y., Wang L., Jiang Z. "Mechanical and thermal properties of poly(ether ether ketone) reinforced with CaCO₃" *European Polymer Journal*, Vol. 40, 2357–2363 (2004).

Capítulo 6:
Comportamiento a fractura. Mecanismos
de deformación y aumento de la
tenacidad

ÍNDICE

1. COMPORTAMIENTO EN ENSAYOS A BAJA VELOCIDAD.....	221
1.1. Ensayos de fractura cuasi-estática.....	221
1.2. Morfología obtenida a baja velocidad.....	229
1.2.1. Análisis de la superficie de fractura mediante SEM.....	229
1.2.2. Mecanismos de deformación observados mediante SEM.....	235
1.2.3. Mecanismos de deformación observados mediante microscopía óptica.....	240
2. COMPORTAMIENTO EN ENSAYOS A ALTA VELOCIDAD.....	245
2.1. Ensayos de fractura en impacto.....	245
2.2. Morfología obtenida a alta velocidad.....	250
2.2.1. Análisis de la superficie de fractura y estudio de los mecanismos de aumento de la tenacidad mediante SEM.....	251
3. BIBLIOGRAFÍA.....	259

1. COMPORTAMIENTO EN ENSAYOS A BAJA VELOCIDAD.

1.1. Ensayos de fractura cuasi-estática.

Ha sido reportado en trabajos previos [Pardo S.G. 2009], que el polipropileno puro exhibe un comportamiento no lineal en sus curvas carga-desplazamiento con un crecimiento de fisura lento posterior y fractura inestable, de acuerdo con los resultados mostrados en la bibliografía para el polipropileno homopolímero [Frontini, P.M. 1995, Santarelli, E. 2001]. En las primeras etapas, se observa una propagación de grieta estable, y en un punto de la curva carga-desplazamiento, el modo de propagación cambia súbitamente. La propagación de grieta se vuelve inestable y las muestras se separan en dos mitades.

En otros casos exhiben una fractura completamente dúctil, con comportamiento no lineal, y un descenso gradual de la carga hasta el cero. En estos casos, el crecimiento de grieta lento precede a la fractura completa de la muestra. Para la matriz de PP (que posee ayudante de procesado) y los materiales compuestos se observó una fractura de tipo dúctil y además las superficies de las probetas sufren blanqueamiento por tensión.

De acuerdo a la Mecánica de la Fractura Lineal Elástica (LEFM) [Williams J. G. 1984], para determinar de manera válida la tenacidad a la fractura en condiciones de fractura de deformación plana, se debe cumplir un comportamiento lineal elástico, hasta el punto de fractura, así como, las condiciones de deformación plana simultáneamente. Aunque estos requisitos no han sido del todo satisfechos



durante los experimentos. Los valores del parámetro de iniciación, K_{IQ} y G_{IQ} , determinados a partir de la carga máxima y la energía hasta el máximo respectivamente, aún reflejan un estado crítico para la iniciación de la fractura [Gensler R. 2000]. Esta metodología se eligió con el fin de poder comparar el comportamiento a la iniciación de la fractura de los materiales entre sí.

De esta forma y según las consideraciones de la LEFM, se han calculado los siguientes parámetros, tal como se recoge en el capítulo sobre la teoría de la mecánica de la fractura:

- K_{IQ} .Factor de intensidad de esfuerzo aparente.
- G_{IQ} .Tasa de liberación de energía crítica aparente
- G_{CP} .Tasa de energía crítica hasta la propagación.

Los valores de los parámetros de iniciación a la fractura se muestran en la tabla

Tabla 6.1.

Muestra	K_{IQ} (MPa m^{1/2})	G_{IQ} (kJ/m²)	G_{CP} (kJ/m²)
PP/OBC/cenizas			
PP	1.4 ± 0.1	3.7 ± 0.4	4.3 ± 0.6
90/10	2.9 ± 0.1	7.1 ± 0.3	10.2 ± 0.6
80/20	2.8 ± 0.1	6.0 ± 0.1	8.2 ± 0.3
70/30	2.7 ± 0.1	5.2 ± 0.2	7.3 ± 0.5
90/10s	3.1 ± 0.1	8.0 ± 0.7	11.9 ± 0.9
80/20s	3.0 ± 0.4	6.2 ± 0.3	9.3 ± 0.6
70/30s	2.7 ± 0.1	6.0 ± 0.2	8.6 ± 0.3
80/10/10s	3.2 ± 0.5	21.6 ± 5.4	27.3 ± 3.5

70/10/20s	3.1 ± 0.9	11.0 ± 2.9	20.1 ± 3.5
60/10/30s	2.0 ± 0.3	12.8 ± 2.0	15.8 ± 5.5

Tabla 6.1. Parámetros de fractura cuasi-estáticos de los compuestos.

Independientemente de la presencia del agente de acoplamiento, en las muestras de compuestos binarios puede considerarse que existe un aumento de la tenacidad, ya que los valores de iniciación críticos en todos los composites binarios, son mayores con respecto a la matriz de PP. Este resultado de aumento de la tenacidad es inducido por la presencia de las pequeñas partículas de cenizas [Pardo S.G. 2009]. Sin embargo, se produce una tendencia decreciente de los parámetros de iniciación a la fractura según va aumentando la cantidad de ceniza incorporada. Ésto puede deberse al aumento de partículas de cenizas con un tamaño de partícula crítico y lo suficientemente grandes como para provocar el fallo prematuro.

La adición del silano, que, en teoría, mejora la transferencia de esfuerzos entre la partícula y la matriz polimérica, mejora levemente los parámetros de iniciación a la fractura. Los valores de los parámetros, K_{IQ} y G_{IQ} , son mayores en los materiales compuestos con ceniza tratados frente a los materiales compuestos de cenizas sin silano.

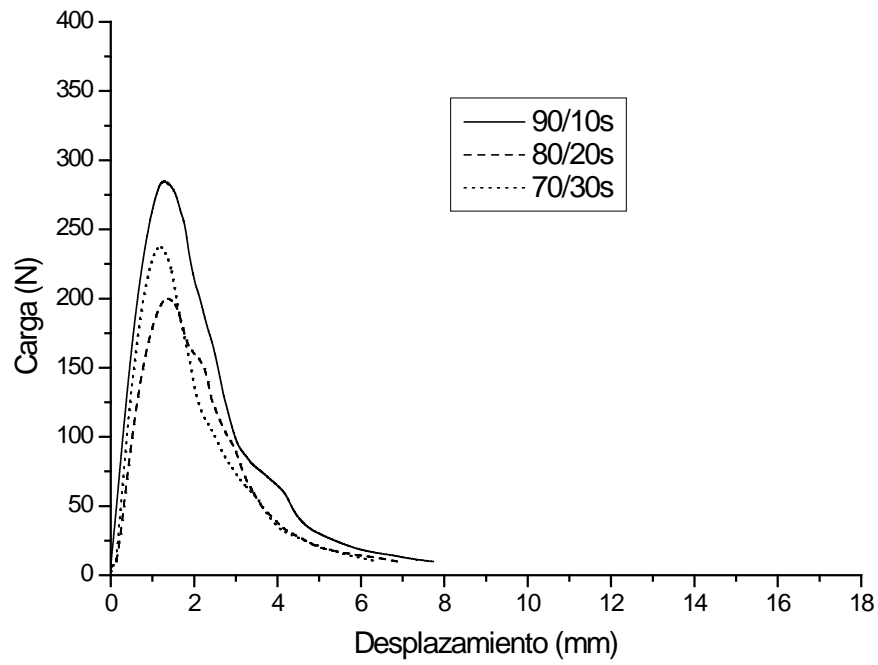
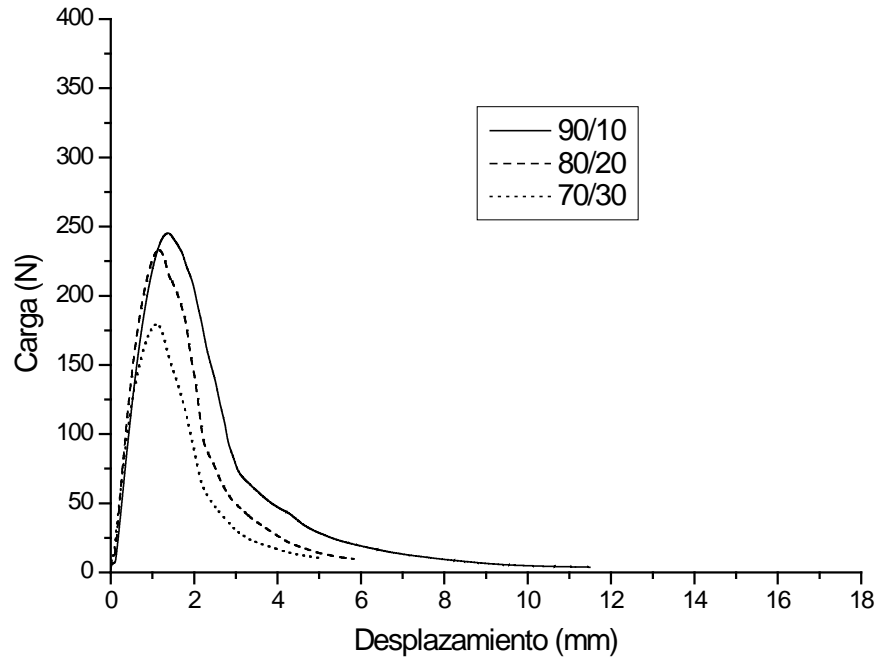
Como se aprecia en la Figura 6.1, posteriormente a la iniciación de la fractura e independientemente del contenido de cenizas empleado, todos los materiales compuestos muestran un comportamiento no lineal con propagación de fisura estable con un descenso gradual de la carga hasta cero. Además, las muestras presentan un blanqueamiento por tensión en la superficie de fractura.



Se ha encontrado un aumento representativo de la resistencia a la propagación de la fractura de los compuestos con respecto a la matriz. Esto se determinó mediante el parámetro G_{CP} , tal como sugiere Adams [Adams M.J. 1989], calculado a partir del área total bajo la curva carga frente desplazamiento.

Como muestra la tabla 6.1, los materiales compuestos PP/cenizas absorben más energía para alcanzar la fractura. La pobre adhesión entre la matriz de polipropileno y las cenizas es la responsable del despegue (“debonding”) de la interfase PP/ceniza e incluso del estiramiento de la matriz inducido alrededor de las partículas más pequeñas como se confirmó posteriormente en los análisis morfológicos. Este tipo de mecanismos requieren una gran cantidad de energía [Vu-Khanh T. 1986 y 1990].

Aún así, las muestras de compuestos cuyas cenizas estaban tratadas con silano, presentan ligeras mejorías en los valores de fractura, lo que sugiere que la incorporación de silanos a las partículas de cenizas tiene un efecto positivo en los parámetros de fractura, ya que se alcanzan valores más altos de carga para la iniciación de la fractura.



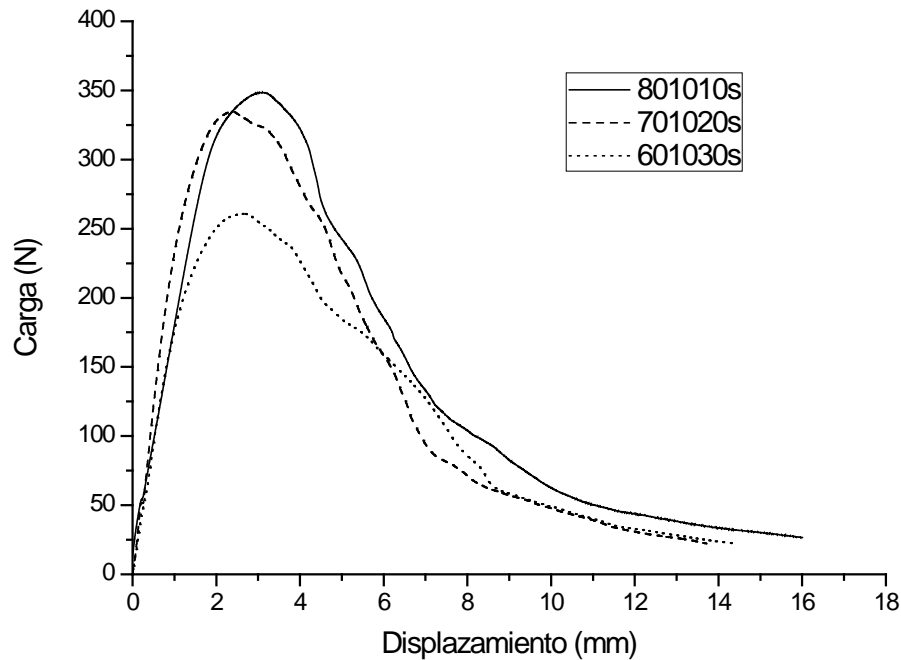


Figura 6.1. Curvas carga-desplazamiento típicas para los materiales compuestos estudiados.

Analizando las curvas carga frente a desplazamiento obtenidos en los ensayos de fractura en condiciones cuasi-estáticas, se puede apreciar que las áreas bajo las curvas de las muestras PP/OBC/cenizas son significativamente mayores que las de PP/cenizas, debido a que el desplazamiento máximo es mayor. La incorporación del copolímero de bloque (OBC) en las formulaciones provoca comportamiento más dúctil de los materiales en los ensayos de fractura, produciéndose en todas las muestras un blanqueamiento por tensión en sus superficies de fractura

Los valores de los parámetros de fractura (K_{IQ} , G_{IQ} and G_{CP}) resumidos en la tabla 6.1, muestran que la incorporación del copolímero OBC aumenta sobre todo la

tenacidad a la fractura (según los criterios energéticos de Griffith), así como la resistencia a fractura desde el punto de vista tensional (parámetro K_{IQ})

Al igual que ocurría en las formulaciones binarias de PP/cenizas, los parámetros de resistencia a fractura medidos disminuyen con el porcentaje de partículas de relleno. Probablemente el aumento el número de partículas de tamaño crítico es el responsable de este comportamiento; tal y como sucede en los compuestos de sistemas binarios. Aún así, todos los parámetros mecánicos de los compuestos PP/OBC/cenizas tienen valores mayores que la matriz de PP.

En el caso de la energía de fractura, tanto la de iniciación como la de propagación (G_{IQ} y G_{CP}), se aprecia que los sistemas ternarios PP/OBC/cenizas absorben mucha más energía durante la fractura. Los compuestos con un 10% en peso de cenizas, es la formulación que obtiene los valores de resistencia a fractura más altos.

Dado que se calcula la energía absorbida hasta el inicio de la rotura y la energía total absorbida, se puede determinar el porcentaje de absorción de energía de la fractura en cada etapa del proceso de rotura; tal como se recoge en la tabla 6.2.

Material	% Energía absorbida durante el inicio de la rotura (% G_{IQ}/G_{CP})	% Energía absorbida durante la propagación de la rotura (% $(1-(G_{IQ}/G_{CP}))$)
PP	84%	16%
90/10	70%	30%
80/20	73%	27%
70/30	72%	28%



90/10s	67%	33%
80/20s	67%	33%
70/30s	70%	30%
80/10/10s	79%	21%
70/10/20s	51%	49%
60/10/30s	81%	19%

Tabla 6.2. Cálculo del porcentaje de energía absorbida en las etapas de inicio y propagación de la fractura cuasi-estática..

Se puede apreciar como las partículas de cenizas contribuyen en mayor medida durante la propagación cuando se emplea el agente de acoplamiento silano, el cuál mejora levemente la adhesión en interfase y aumenta su efecto de absorción durante la propagación de la grieta.

En las muestras PP/OBC/cenizas, el copolímero es capaz de transformar las partículas de cenizas, rígidas y duras, en partículas blandas con un núcleo duro y una capa externa blanda, que capaces de absorber energía. Esto explica los valores más altos de las tasas de liberación de energía (G_{IQ} and G_{CP}).

En porcentaje la mayor absorción de energía se produce durante la etapa de iniciación a la rotura. Si bien, con proporciones del 20% de cenizas, esta influencia varia sustancialmente. Esto puede estar asociado a la proporción entre OBC y cenizas, así como el porcentaje de inclusiones del copolímero OBC disperso en la fase polipropileno. En términos generales, la capacidad del OBC para absorber la energía sin provocar un fallo catastrófico, almacenando más energía y liberándola

durante la propagación se incrementa a través de los mecanismos de aumento de tenacidad desarrollados por el material compuesto.

Para el caso del parámetro K_{IQ} , que es un parámetro tensional que depende del valor de la carga en el inicio de propagación de grieta, analizando las curvas obtenidas se puede entender que en los sistemas PP/OBC/ceniza, no se produzca un aumento significativo de los valores de carga alcanzados y por tanto no haya un incremento más sustancial del valor de K_{IQ} frente a las formulaciones PP/cenizas sin OBC.

1.2. Morfología obtenida a baja velocidad.

1.2.1. Análisis de la superficie de fractura mediante SEM.

Tanto la matriz de polipropileno, analizada en trabajos previos, como los compuestos obtenidos presentan una fractura dúctil en ensayos cuasiestáticos. Por lo tanto, las superficies de fractura de las muestras rotas muestran blanqueamiento por tensión.

La Figura 6.2 muestra la superficie de fractura típica para una probeta a la que se ha sometido a una carga hasta que produce un nivel de desplazamiento subcrítico ,y luego se descarga. La fractura completa de la muestra se consigue en condiciones de enfriamiento criogénico, donde se sumerge la muestra en nitrógeno líquido durante unos pocos minutos y se golpea a alta velocidad en un péndulo de Charpy.



El desgarro dúctil de la matriz debido al crecimiento de fisura lento se observa que se ha extendido desde la línea de la punta de entalla hasta la zona de fractura inestable promovida por las condiciones de alta velocidad y baja temperatura.

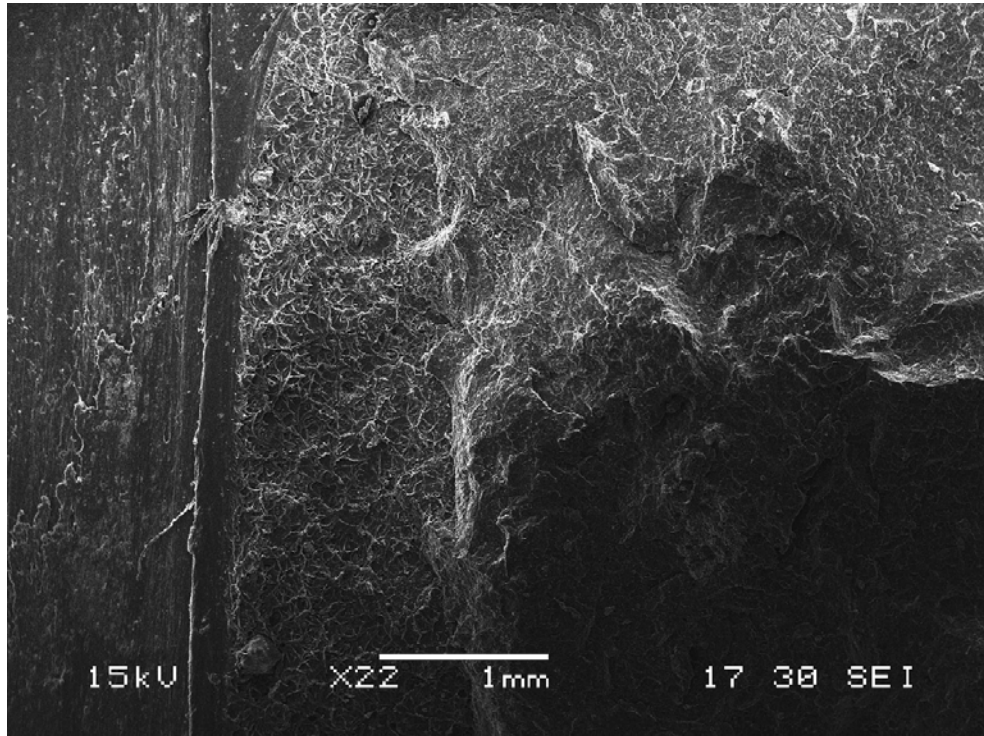


Figura 6.2. Micrografía SEM de la superficie de fractura típica de una muestra tipo SENB ensayada en flexión en tres puntos hasta alcanzar un nivel de desplazamiento subcrítico. (La rotura se propaga desde la izquierda a la derecha de la imagen).

A continuación se muestran en la Figura 6.3 las superficies de fractura de las muestras tipo SENB de los materiales compuestos PP/cenizas con y sin silano, los cuales se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se puede apreciar claramente en todas las micrografías de muestras el desgarro dúctil de la matriz, lo que confirma el comportamiento dúctil de los composites durante los ensayos de fractura en condiciones cuasi-estáticas. También se puede

observar en dichas figuras, la presencia de las partículas de cenizas con tamaños dentro de los esperados y solamente unas pocas partículas grandes, tal como se obtuvo en la medida de los tamaños de partícula por granulometría láser mostrados anteriormente.

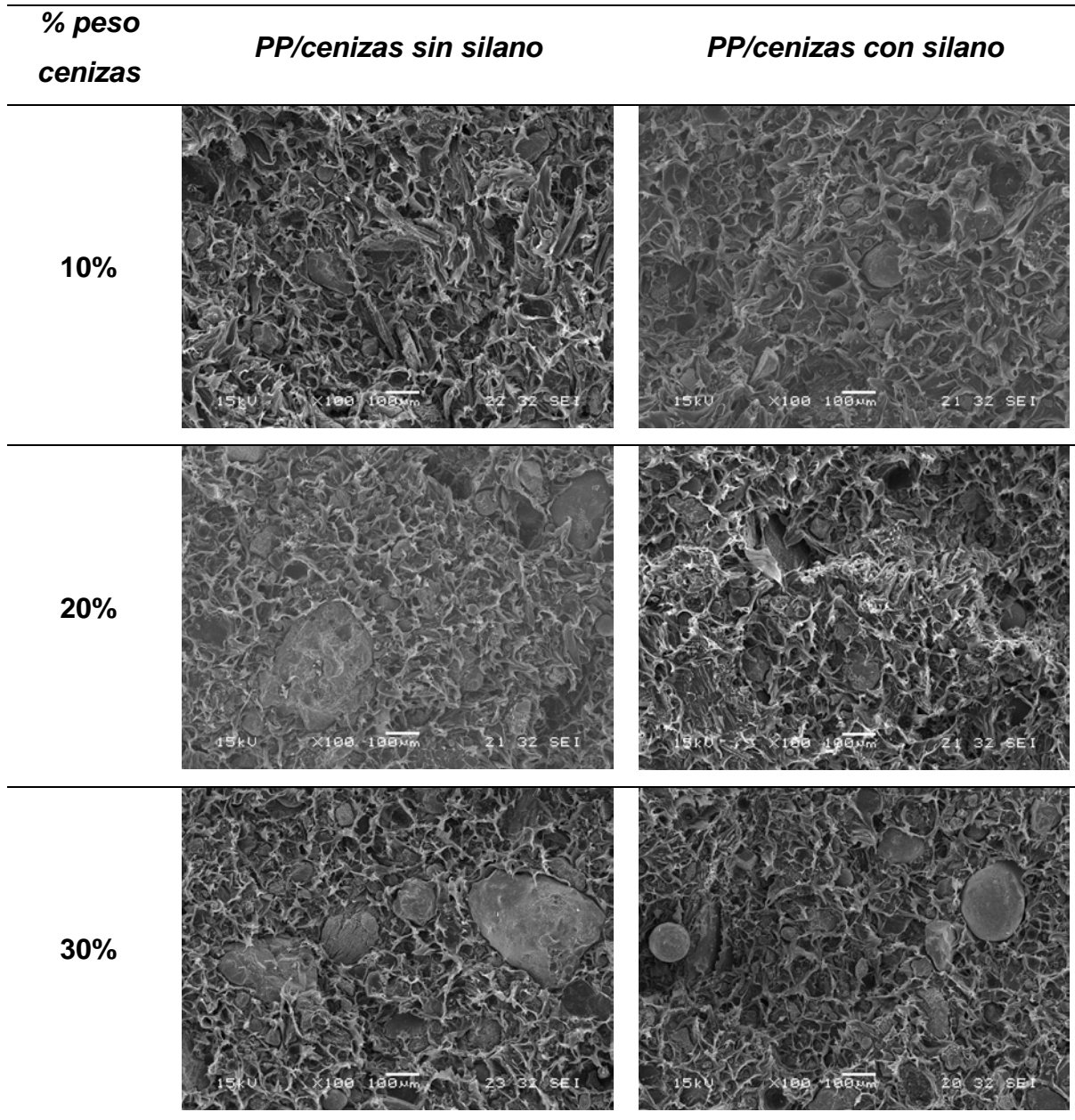


Figura 6.3. Micrografías 100x de las superficies de fractura en probetas SENB de compuestos PP/cenizas.



Un análisis más en profundidad de las micrografías obtenidas a temperatura ambiente, revela como las partículas de cenizas con un aspecto esférico, en realidad se encuentran rellenas del polímero, que es capaz de introducirse dentro de algunas partículas duras y porosas. Este fenómeno se aprecia con claridad en la Figura 6.4. Otros autores han detectado también la porosidad e irregularidades en la morfología de estas partículas. [Stocchi A. 2011]. Este fenómeno es difícil de observar sobre probetas criofracturadas y rotas bajo condiciones de impacto, donde incluso la matriz es demasiado frágil a bajas temperatura y rompe con deformaciones muy pequeñas. [Pardo 2009, Ares 2010].

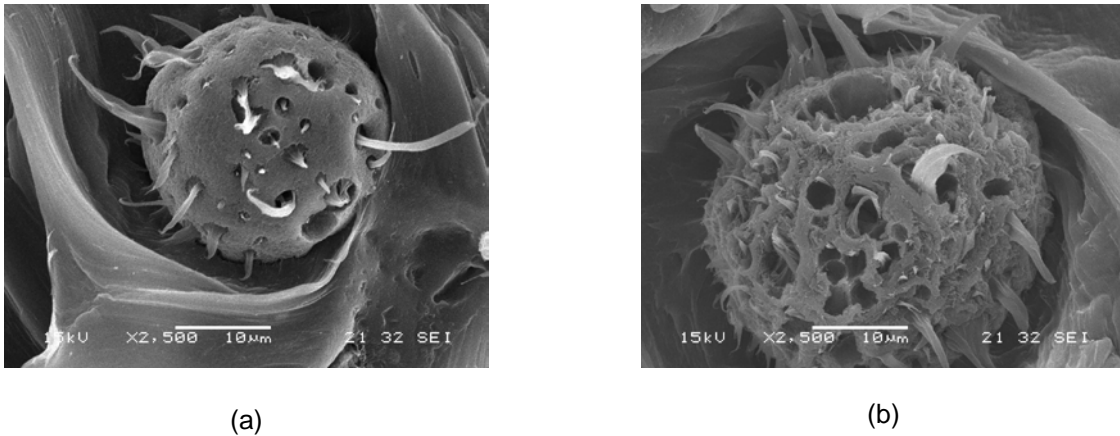


Figura 6.4. Micrografías 2500x de las superficies de fractura en probetas SENB de composites PP/cenizas sometidos a ensayos de fractura. (a) 90/10 (b) 90/10s.

La Figura 6.5 muestra las superficies de fractura de los materiales compuestos ternarios PP/OBC/cenizas obtenida por SEM a partir de probetas SENB ensayadas en los experimentos de fractura cuasi-estática. Se observa en todas las formulaciones, el desgarro dúctil de la matriz polimérica, lo que corrobora el

comportamiento dúctil detectado en las curvas obtenidas a partir de los ensayos de fractura.

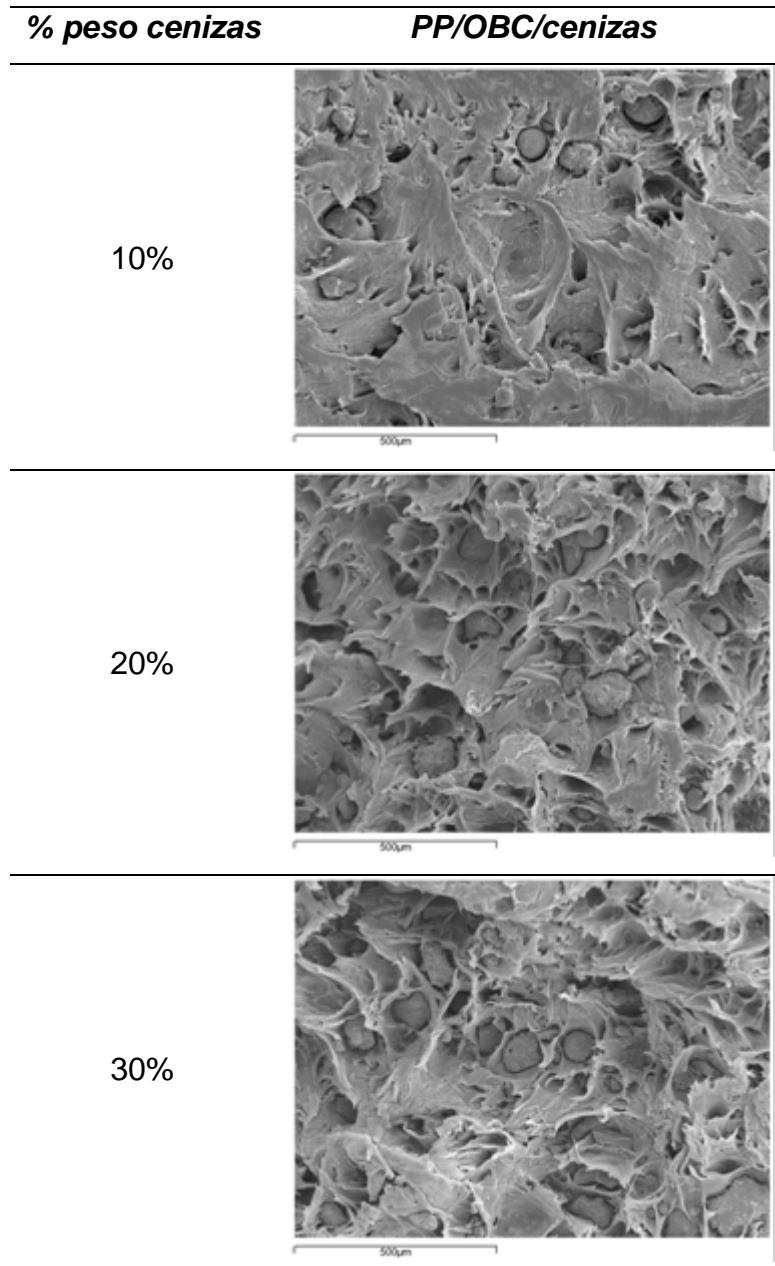


Figura 6.5. Micrografías SEM (x100) de probetas PP/OBC/cenizas.



En la Figura 6.6., se puede ver una vista más detallada de una probeta de la formulación 80/10/10s mostrada anteriormente, donde se aprecia que se han formado fibrillas del copolímero OBC, alrededor de las partículas de cenizas.

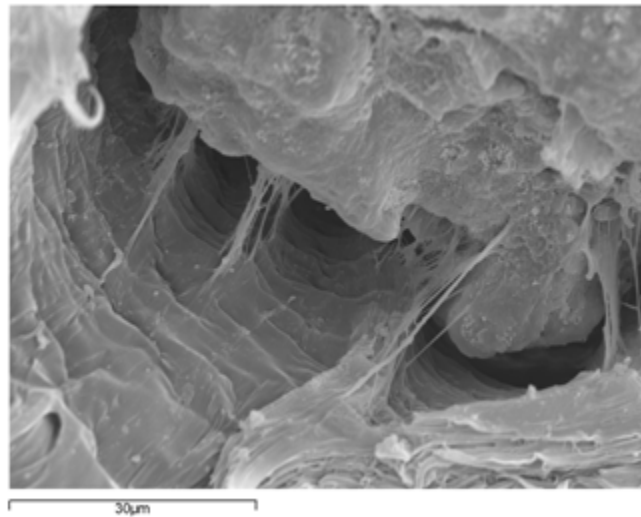


Figura 6.6. Micrografía SEM (x1500) del compuesto 80/10/10s roto en ensayos de fractura

A pesar del despegue o “debonding” de las partículas de ceniza producido anteriormente, estas fibrillas permiten la transferencia del esfuerzo entre la matriz y el relleno. El copolímero actúa creando una capa blanda en la interfase que permite la transferencia de esfuerzos y mejora el comportamiento en fractura de los materiales. Por una parte, recubre las partículas de cenizas con una capa fina y blanda, lo que les permite deformarse plásticamente, por otra parte, las fibrillas de OBC creadas se estiran entre las partículas de relleno y la matriz de PP. Estas fibrillas parecen haber sido formadas en alguna etapa durante el proceso de deformación y su orientación, la cual ocurre durante el ensayo, crea una zona de deformación plástica.

Las imágenes de las superficies de fractura constatan también como el polipropileno y el OBC parecen actuar como una única matriz, ya que no se pueden discriminar o distinguir las inclusiones de copolímero a lo largo de la matriz de polipropileno.

1.2.2. Mecanismos de deformación observados mediante SEM.

Para comprender los mecanismos de aumento de la tenacidad en los materiales, así como su relación con la morfología de los mismos, se hace necesario analizar cuáles son los mecanismos de deformación según las sollicitaciones mecánicas a las que se somete el material durante el proceso de fractura del mismo. En este apartado se pretende definir y aplicar el papel de cada uno de los mecanismos de deformación sobre las propiedades de fractura, concretando en la medida de lo posible la aportación y las tendencias observadas durante este estudio, aunque no es fácil debido a la complejidad de las relaciones entre composición, morfología y propiedades. Para estudiar el mecanismo de deformación dominante, algunas probetas SENB de las diferentes muestras fueron sometidas en la máquina universal a un ensayo de flexión en tres puntos, a temperatura ambiente, a la misma velocidad que los ensayos de fractura (1 mm/min). Las muestras fueron ensayadas hasta alcanzar niveles de desplazamiento subcrítico en donde alguna deformación se mostraba evidente.

A continuación se presenta en la Figura 6.7, una micrografía SEM de la vista lateral de una probeta tipo SENB de PP/cenizas (composites con o sin silano, pero sin OBC). Como se puede apreciar en la Figura, las partículas más pequeñas de



cenizas (de tamaño entorno a $1\mu\text{m}$ de diámetro) se despegan desde la matriz, la cual se extiende alrededor de dichas partículas.

La diferencia en las propiedades elásticas entre el PP y las cenizas, provoca que las partículas de cenizas más pequeñas actúen como concentradores de esfuerzo, , durante el proceso de deformación y que el esfuerzo triaxial alrededor de ellas vaya creciendo. El despegue interfacial se produce, cambiando el estado de stress o esfuerzo en los alrededores de la partícula.

La capacidad de la matriz de polímero para producir “crazes” se reduce, ya que se favorece la liberación por la deformación en volumen y la fluencia de corte (“shear yielding”). Este mecanismo de aumento de la tenacidad había sido propuesto por Kim y Michler [Kim 1998 a y b] para polímeros semicristalinos con rellenos particulados y posteriormente observado por otros autores para diferentes compuestos de matriz de polipropileno [Vu-Khan 1986 y 1990, Lazzeri 2005, Zuiderdein 2003]. En estos materiales de PP/cenizas solo se ha podido detectar dicho mecanismo asociado a las partículas de ceniza más pequeñas.

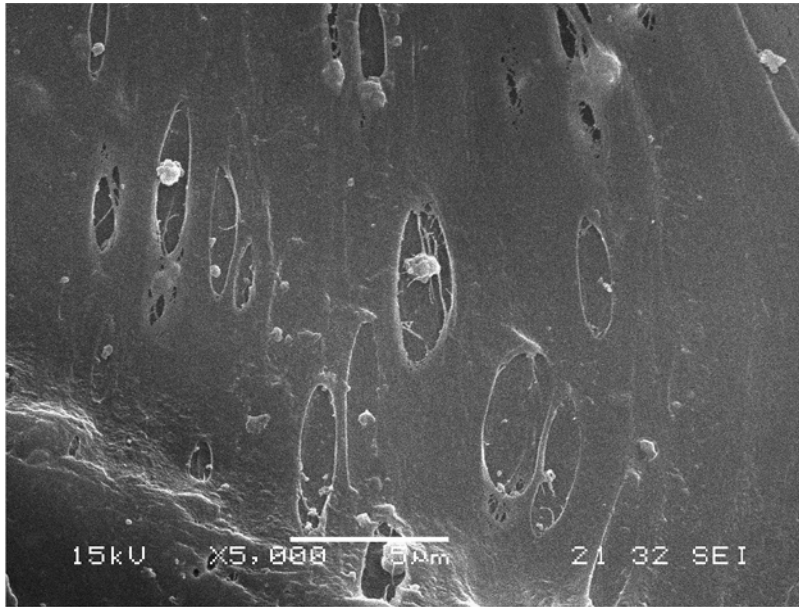


Figure 6.7. Vista lateral de una probeta SENB de compuesto 70/30s ensayada hasta alcanzar un nivel de desplazamiento subcrítico bajo las condiciones de geometría similar a las empleadas en los ensayos de fractura.

Uno de los principales objetivos de la incorporación del copolímero OBC en las formulaciones del material compuesto, es aumentar la tenacidad del material, obteniendo una morfología más idónea.

En la Figura 6.8. se pueden observar las imágenes SEM obtenidas de una probeta en vista lateral, que ha sido deformada de manera controlada, hasta alcanzar un cierto daño. Las partículas de cenizas se despegan de la matriz, aunque la matriz se extiende alrededor de ellas, como sucede en los sistemas binarios y aparecen claramente fibrillas que pueden ser asignadas al copolímero OBC.

Se puede afirmar que existe un cierto grado de adhesión entre la partícula modificada con silano y la matriz, ya que la deformación ocurre a través de un proceso de despegue con fibrilación en la interfase entre las partículas y la matriz. El mecanismo de deformación observado en los compuestos modificados con

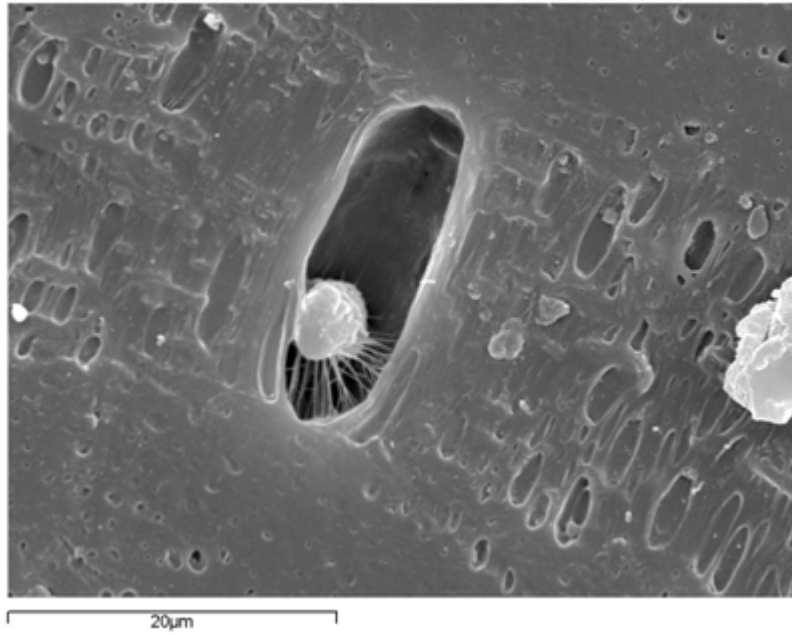


OBC, se inicia en una primera etapa con la concentración de esfuerzos o stress alrededor de las partículas de cenizas. Estas partículas (recubiertas con OBC) se alargan o se deforman ligeramente. Al mismo tiempo, debido a la existencia de una cierta adhesión interfacial, se van formando fibrillas en la interfase entre las partículas de cenizas modificadas con silano y la matriz polimérica y simultáneamente aparecen bandas de corte en la matriz. Alrededor de las partículas de cenizas se forma una región de matriz rica en OBC y su plasticidad o capacidad de deformación (ya que son partículas blandas) estimula el crecimiento de fibrillas.

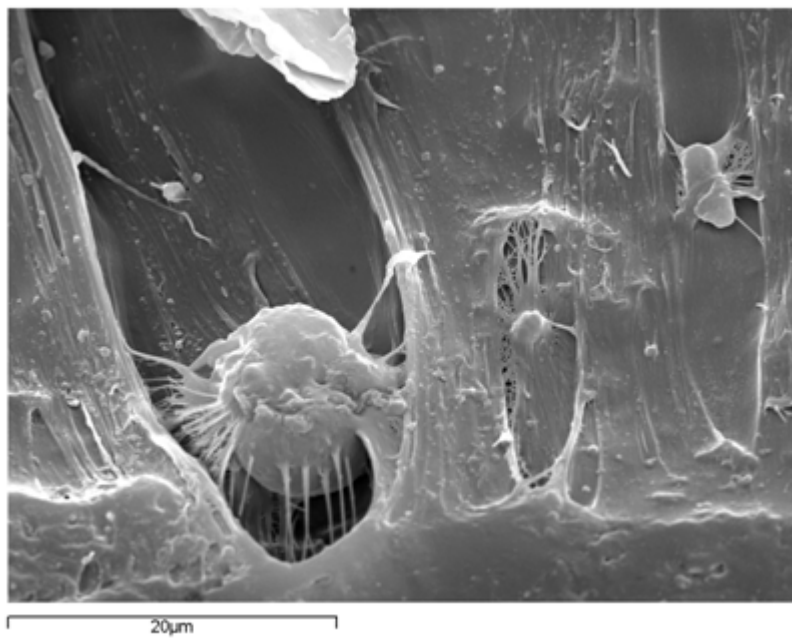
Según avanza el proceso de deformación, las fibrillas formadas en las regiones polares de las partículas se rompen y sólo unas pocas fibrillas permanecen en el ecuador de las partículas. En la última etapa, además el flujo de corte (“shear yielding”) de la matriz se promueve considerablemente.

Por lo tanto, partiendo de una estructura piel-núcleo (donde el OBC recubre a las partículas de ceniza) el proceso de despegue de las partículas y la fibrilación del OBC en la interfase puede ser el principal mecanismo responsable del aumento de la tenacidad de los materiales [Kim G.M. 1998 b, Ares Ana 2009, Pardo S.G.2011].

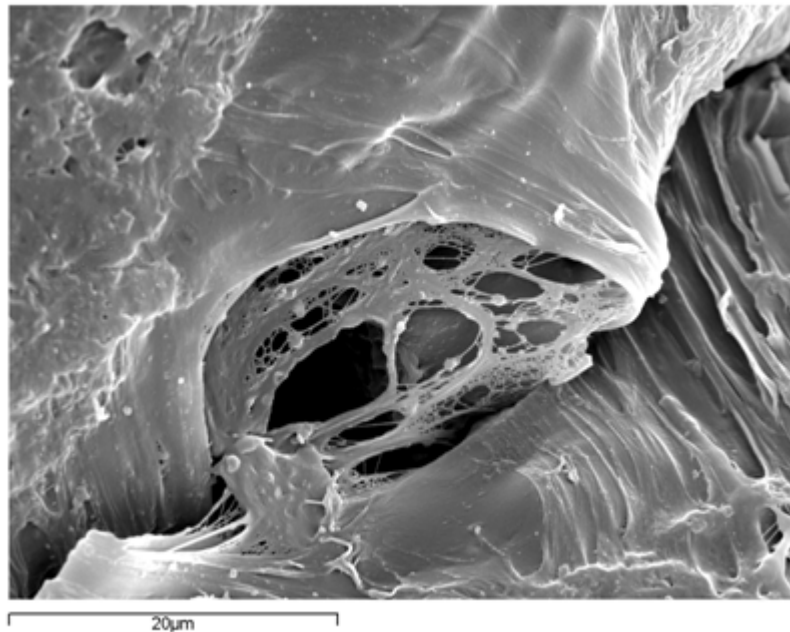
La inclusión del OBC en el sistema, permite detectar este mecanismo de deformación y aumento de la tenacidad en partículas de cenizas más grandes que en los sistemas de composites binarios, con o sin silano. Aún así, la presencia de partículas muy grandes, con un tamaño crítico (en diámetros superiores a 100 μm), todavía conduce a un descenso en los valores de los parámetros de fractura con el aumento del contenido de cenizas, como se ha comentado previamente en la sección 1.1 [Pardo S. G. 2009, Liang J.Z. 2000 y 2007].



(a)



(b)



(c)

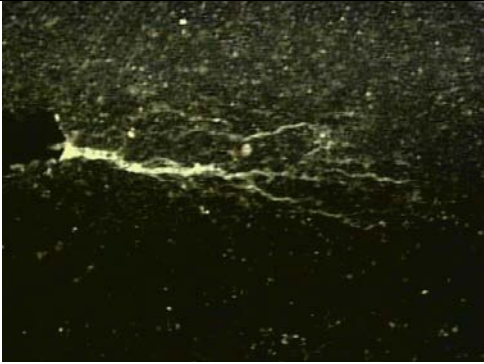
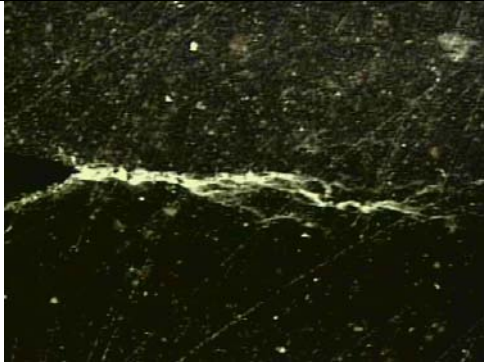
Figura 6.7. Imágenes SEM (x2500) de la vista lateral de probetas SEBN (a) 80/10/10s, (b) 70/10/20s y (c) 60/10/30s.

1.2.3. Mecanismos de deformación observados mediante microscopía óptica.

Las muestras utilizadas para el estudio de los mecanismos de deformación mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), también han sido analizadas mediante microscopía óptica, estudiando el blanqueamiento por tensión observado después de los ensayos de deformación controlada.

En los compuestos de PP/cenizas, con bajas concentraciones de cenizas, la zona de blanqueamiento por tensión es mayor y por tanto mayor es la deformación plástica que ha sufrido.

Este fenómeno se encuentra en concordancia con el comportamiento detectado en los ensayos de fractura. En microscopía óptica, los materiales compuestos PP/ceniza sin OBC muestran que la grieta principal avanza con algunas ramificaciones sin evidencia de emblanquecimiento lateral de las probetas. La grieta principal de avance se propaga según la dirección paralela al esfuerzo aplicado y sin apenas vías de propagación en los alrededores de la misma. Conforme el contenido de cenizas aumenta se observa como la fisura principal se vuelve más corta y con menor número de ramificaciones. Por otro lado, las imágenes en microscopía óptica confirman la hipótesis de que comparando los materiales con silano frente a las muestras sin silano, presentan mayor número de grietas y fisuras que permiten dispersar la fractura, aumentar ligeramente la tenacidad a la fractura, lo cual se evidencia también en el daño plástico observado.

% peso cenizas	PP/cenizas sin silano	PP/cenizas con silano
10%		

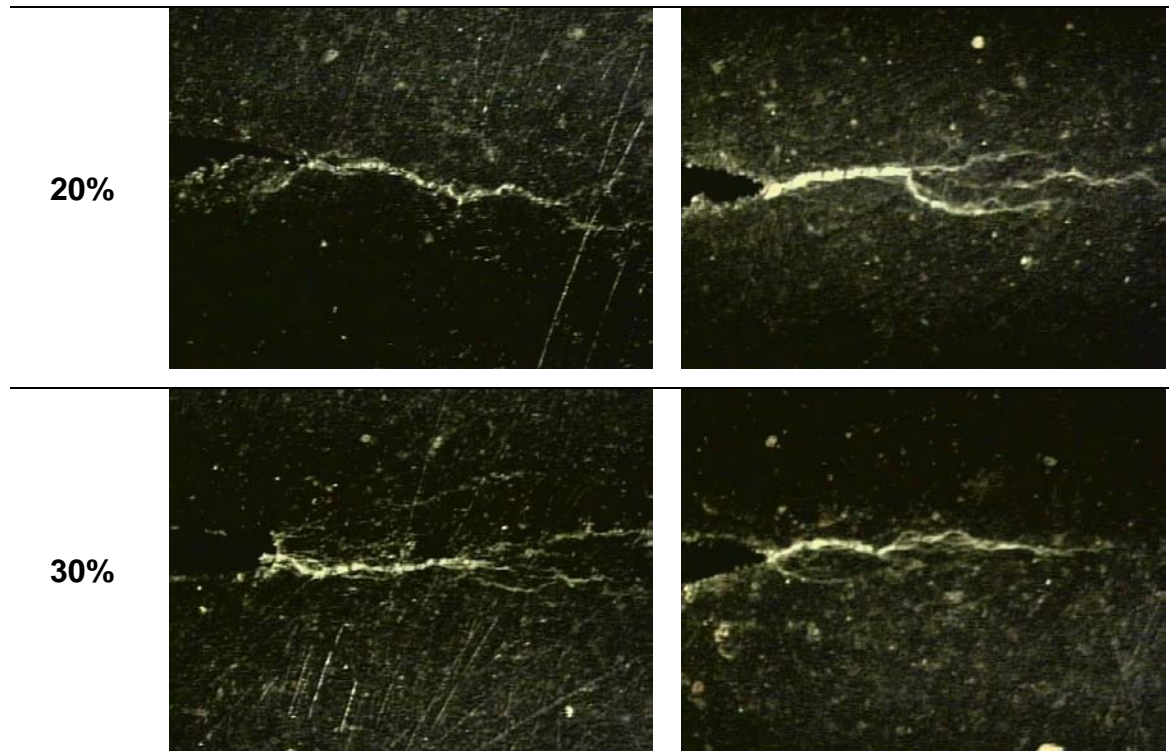


Figura 6.8. Imágenes OM (x20) de la vista lateral de muestras PP/cenizas.

Las imágenes de microscopía óptica de las zonas laterales de las probetas de los materiales compuestos PP/OBC/cenizas (Figura 6.9) también confirman que la zona de daño es menor cuanto mayor es el contenido de cenizas. Sin embargo, cualitativamente se puede apreciar que las zonas que presentan blanqueamiento por tensión son mayores en estos materiales que en los composites con igual cantidad de cenizas sin copolímero.

Estos resultados se encuentran en concordancia con las curvas obtenidas en los ensayos de fractura; en donde el área bajo la curva carga-desplazamiento es mayor en los composites PP/OBC/cenizas y además, disminuye al aumentar el porcentaje de cenizas. Aún así, el comportamiento de estos composites es más dúctil frente al que presentan los materiales compuestos PP/cenizas sin OBC,

donde el crecimiento de fisura presenta menor zona de blanqueamiento, la región plástica se encuentra más localizada. En estas probetas, el inicio de crecimiento de grietas parece mostrarse a partir de 45° a ambos lados de la dirección de la punta de la entalla, tal como se recoge en las imágenes de la Figura 6.9. La incorporación del copolímero de bloque permite un mayor daño lateral, y lo que explica en parte, los parámetros de fractura asociados a dichas formulaciones.




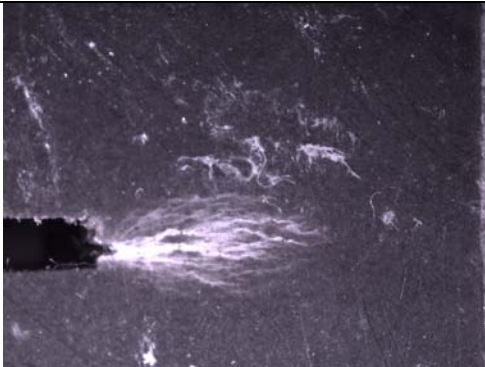
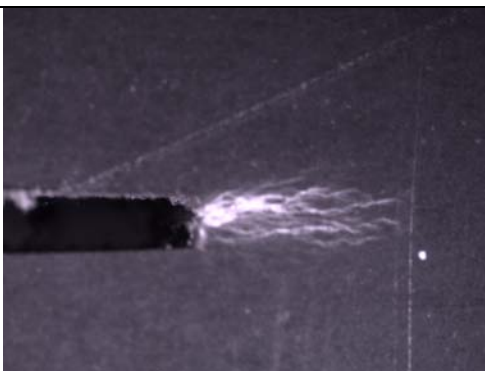
% peso cenizas	PP/OBC/Cenizas
10%	
20%	
30%	

Figura 6.9. Imágenes OM (x20) de la vista lateral de muestras PP/OBC/cenizas.

2. COMPORTAMIENTO EN ENSAYOS A ALTA VELOCIDAD.

2.1. Ensayos de fractura en impacto.

A continuación se detallan los resultados obtenidos en los ensayos de fractura a 1 m/s de velocidad, denominados en este estudio como de alta velocidad.

Toda la caracterización en impacto se realizó en un equipo impacto instrumentado por caída de dardo Fractovis ® de Ceast Spa.; de acuerdo a las recomendaciones de la norma ASTM 5628 y tal como se ha detallado en los capítulos 2 y 3.

En la Figura 6.10, se puede observar las curvas típicas fuerza-tiempo para las probetas tipo SENB de los materiales con un 30% en peso de cenizas.

En los sistemas PP/ceniza todas las muestras han exhibido un comportamiento completamente frágil, caracterizado por una respuesta lineal elástica hasta la fractura y seguida de una caída repentina de la carga hasta el cero. Por lo tanto, parece ser que toda la energía absorbida durante el impacto se invierte en la iniciación de la grieta o fisura y no es necesaria energía adicional para la propagación de la misma hasta la fractura. Esto significa que la energía almacenada por la muestra en el momento de la iniciación de la fractura es suficiente para la propagación de la grieta a través de toda la probeta y de una forma catastrófica e inestable desarrollándose el proceso con una velocidad de fractura muy alta.

Cabe destacar en la Figura 6.10, que la respuesta al ensayo de fractura en impacto es diferente cuando las partículas de cenizas se recubren con el



copolímero olefínico de bloque (OBC), tal como se ve en la gráfica, el área bajo las curvas fuerza-tiempo aumenta significativamente en este caso.

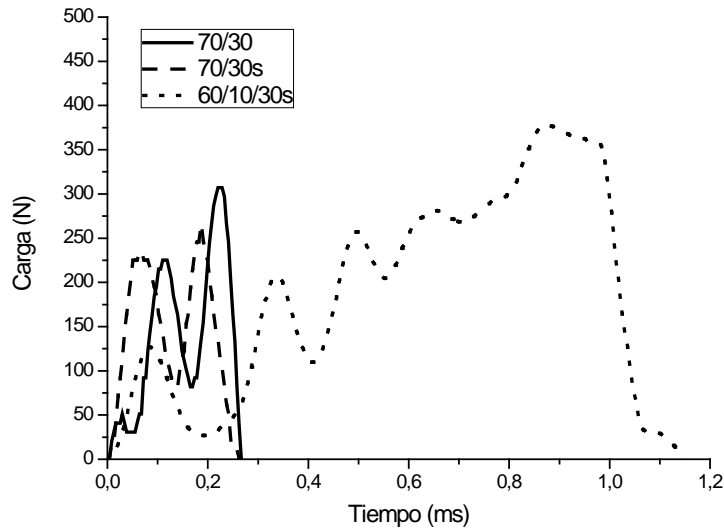


Figura 6.10. Curvas carga-tiempo obtenidos en tests impacto-fractura para probetas SENB con un 30% de cenizas.

Los valores del parámetro de tasa crítica de liberación de energía de iniciación (G_{IC}) se calcularon a partir de las curvas para todas las muestras. En la tabla 6.3. se muestran los valores medios de G_{IC} , en función del contenido de cenizas y sus desviaciones estándar.

El tratamiento con el agente de acoplamiento tipo silano de las cenizas provoca un ligero cambio en el parámetro de fractura a impacto. Parece que el silano apenas mejora satisfactoriamente la disipación de la energía de impacto a través de la interfase con la matriz de polipropileno. Liang y otros coautores [Liang J.Z. 2000 y 2007] han estudiado composites similares (PP/EPDM/esferas de vidrio)

encontrando que la influencia del pretratamiento de las esferas de vidrio en la resistencia a impacto es mínima.

Tal como sucede en condiciones de ensayo a baja velocidad o ensayos cuasi-estáticos, en los compuestos PP/cenizas desciende el valor de la tasa de liberación de la energía, G_{IC} ; a medida que aumenta el porcentaje de cenizas añadido. Y esto también se puede atribuir a la presencia de las partículas de cenizas más grandes con un tamaño crítico que provocan un fallo prematuro. [Pardo S.G. 2009]. Las partículas grandes y/o los aglomerados de partículas actúan como iniciadores de la fractura y solamente requieren estar localizados en las inmediaciones de la zona de entalla para provocar la fractura prematura. Similares resultados se han obtenido también empleando otros compatibilizantes como el polipropileno con anhídrido maleico (MAPP). [Igarza E. 2011, Bikiaris D.N. 2005, Cotterrell B. 2007]

Muestras	G_{IC} (kJ/m²)	G_{CP} (kJ/m²)
90/10	1,18 ± 0,31	-
80/20	0,97 ± 0,04	-
70/30	1,02 ± 0,05	-
90/10s	1,16 ± 0,25	-
80/20s	1,29 ± 0,36	-
70/30s	1,07 ± 0,25	-
80/10/10s	3,66 ± 0,11	5,12 ± 0,43



70/10/20s	$4,49 \pm 0,39$	$5,26 \pm 0,61$
60/10/30s	$5,78 \pm 1,02$	$7,02 \pm 0,88$

Tabla 6.3. Parámetros de impacto fractura de los compuestos estudiados.

Sin embargo, los valores del parámetro de fractura en impacto se disparan positivamente en sistemas ternarios respecto de las muestras sin OBC. Además, el recubrimiento de copolímero invierte la tendencia de los valores de G_{IC} , ya que estos valores crecen proporcionalmente con el contenido de cenizas. Como se ha demostrado en los análisis morfológicos realizados y en trabajos previos realizados [Ares Ana 2010], la estructura núcleo-piel de las partículas de ceniza recubiertas de OBC y los dominios dispersos de OBC distribuidos a lo largo de la matriz de polipropileno conducen a una mejoría cuantitativa en la resistencia a la fractura en impacto. En la Figura 6.11 se representan los valores del parámetro G_{IC} y como varia su magnitud entre los diferentes materiales estudiados.

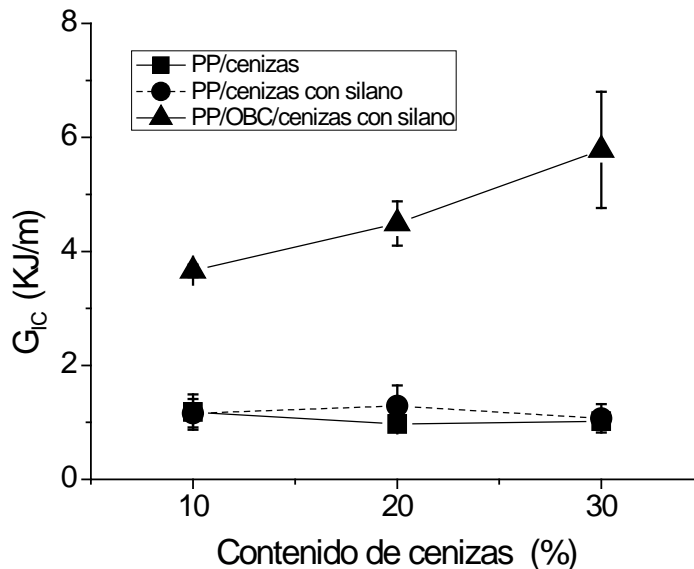


Figura 6.11. Parámetro G_{IC} de los compuestos estudiados.

Está ampliamente referenciado que el proceso de fractura puede ser dividido en una etapa de iniciación, donde el esfuerzo crece en la punta de la zona de entalla sin iniciar la rotura; y una etapa de propagación de la fisura, donde la rotura se ejecuta a lo largo de la muestra [Arriola 2006, ISO 17281, Hufenbach 2008].

Si el material exhibe un comportamiento de fractura frágil, la velocidad de la propagación de la fisura será muy alta y el desplazamiento medido durante dicha etapa de propagación es muy pequeño.

Long y Shanks [Long 1996] han sugerido que recubriendo con elastómeros las partículas de rellenos rígidos, formando una estructura piel-núcleo, las microfisuras no son iniciadas por las partículas de relleno, por lo que ahora la zona de fluencia y deformación se formará alrededor de la partícula elastomérica, estas nuevas microfisuras o inicios de fisura, se producirán en la interfase entre la capa elastomérica y la matriz. De esta forma, la partículas recubiertas con elastómeros permiten mayores deformaciones a la vez y aumenta la tenacidad del material disminuyendo su fragilidad.

En las formulaciones ternarias, PP/OBC/cenizas, una parte de la energía absorbida en el impacto se consume durante la etapa de propagación de la fisura, ya que en la Figura 6.10 se puede observar que hay una etapa de absorción de energía entre el valor de carga máxima y la rotura completa. Por lo tanto, para las muestras ternarias PP/OBC/cenizas se calcula, un parámetro que incluye la propagación de la fisura, el parámetro (G_{CP}), tal como se recoge en capítulo [Adams M.J. 1989]. Dichos valores calculados se resumen en la tabla 6.3. El parámetro G_{CP} crece a medida que aumenta contenido de cenizas pero su



influencia en la energía total absorbida es mayor cuando se emplea con un 10% de cenizas. Como se ha demostrado en los análisis morfológicos de esta memoria, las partículas de cenizas se recubren con una capa de copolímero OBC de entorno a 1 μm de espesor, cuánta más ceniza hay presente, más copolímero OBC se necesita para recubrir las partículas. Luego en los ratios entre OBC:cenizas, a mayor porcentaje de cenizas (para el caso de ratio 3:1 o muestra 601030s), hay menor porcentaje de OBC libre disperso en la fase de polipropileno. Por lo tanto, es razonable asumir que este parámetro de propagación está estrechamente vinculado con la absorción de la energía de impacto en las inclusiones de copolímero OBC durante la propagación.

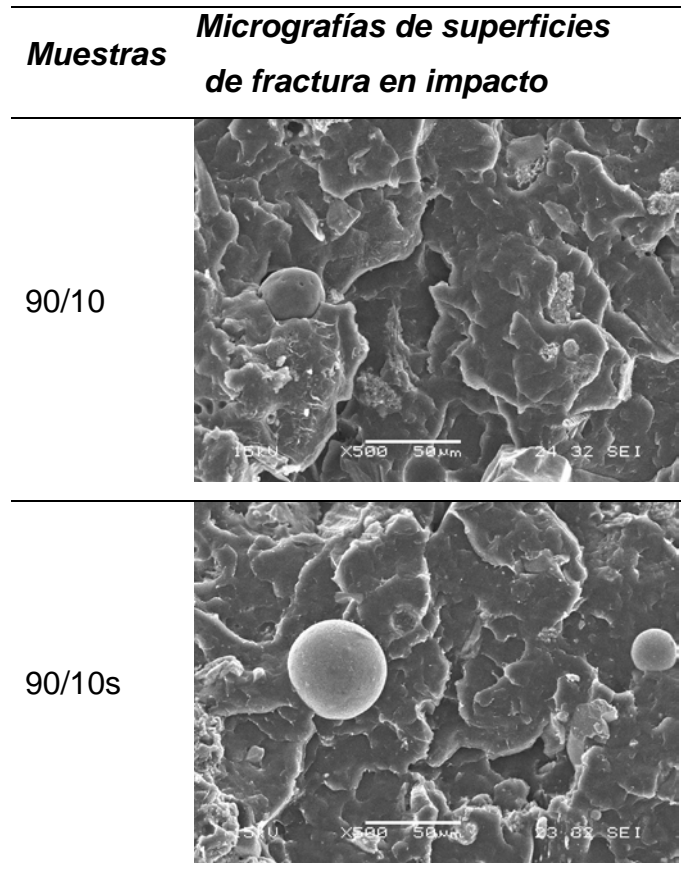
Estas variaciones de la tasa de energía absorbida indican la existencia también de mecanismos de deformación y aumento de tenacidad diferentes a los presentes durante ensayos a baja velocidad. Lo que se puede apuntar es que existe otro mecanismo a parte de los que ya se comentaron en las muestras binarias, responsable de dicho comportamiento, que tendrá que ser identificado durante el estudio morfológico posterior.

2.2. Morfología obtenida en ensayos a alta velocidad.

Debido a la naturaleza viscoelástica de la matriz polimérica, el comportamiento mecánico de fractura a alta velocidad, no es el mismo que el comportamiento a bajas velocidades de deformación. Para ello se han analizado las superficies de fractura de probetas SENB a alta velocidad en impacto.

2.2.1. Análisis de la superficie de fractura y estudio de los mecanismos de aumento de la tenacidad mediante SEM.

El análisis de las superficies de fractura de probetas SENB sometidas a ensayos de fractura en impacto, mediante SEM ha confirmado el comportamiento frágil de los composites.





80/10/10s

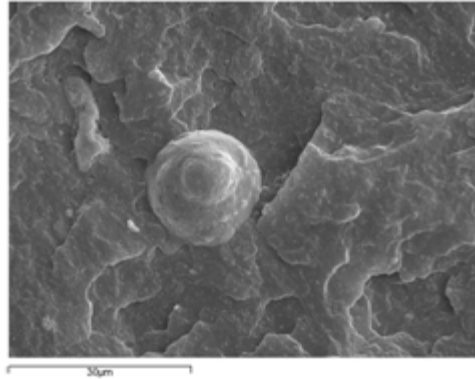


Figure 6.12. Imágenes SEM (x500) de los compuestos 9010, 9010s y 801010s.

Tal como se recoge en la Figura 6.12, se aprecia que la matriz aparece con una superficie de fractura que es relativamente plana y con algunas ondas, debida a que la rotura se expande súbitamente debido a su baja resistencia al impacto. No se han encontrado agregados de partículas de cenizas. La apariencia de la superficie es similar a la encontrada en bibliografía para otros materiales compuestos de matriz polipropilénica [Liang J.Z. 2000, 2007].

El aspecto de las micrografías muestra que la matriz de polímero no es capaz de desarrollar deformación plástica a las altas velocidades sufridas en los ensayos bajo impacto con presencia de entalla.

La adición del agente de acoplamiento tipo silano, no parece proveer una mejoría en su función como posible agente dispersante bajo altas condiciones de carga; lo cuál se puede apreciar comparando las Figura 6.12 de las formulaciones 90/10 y 90/10s.

En cuanto a las fractografías obtenidas por SEM para los compuestos que han sido modificados con OBC tampoco muestran signos de que el material tenga un

comportamiento más dúctil (ver Figura 6.12). En ninguna formulación se ha detectado ningún tipo de vía de impacto predominante o daño plástico evidente.

Otros autores [Uotila R. 2005] han vislumbrado la influencia de la microestructura en el control de las rutas más directas o sencillas para el aumento de la rigidez y la tenacidad. La selección de un tamaño de partícula determinado y la fracción de elastómero presente juegan un papel crucial en dicha mejoría. Además, se apunta la importancia de que la fracción de copolímero debe recubrir la totalidad de las partículas. Lo cual indica que también se debe tener en cuenta el porcentaje relativo de elastómero y partículas, lo que en este estudio sería el ratio OBC/cenizas. Es este estudio, el copolímero de OBC ha sido capaz de recubrir todas las partículas de cenizas y de dispersarlas correctamente, en el sentido de que no aparecen regiones ricas de partículas blandas o recubiertas a lo largo de la matriz de polipropileno y se distribuyen homogéneamente por la matriz.

Además, parece que la adhesión interfacial entre la matriz polimérica y las partículas de cenizas se mejora en los sistemas PP/OBC/ceniza, tal y como se puede observar en la micrografía de la Figura 6.13.

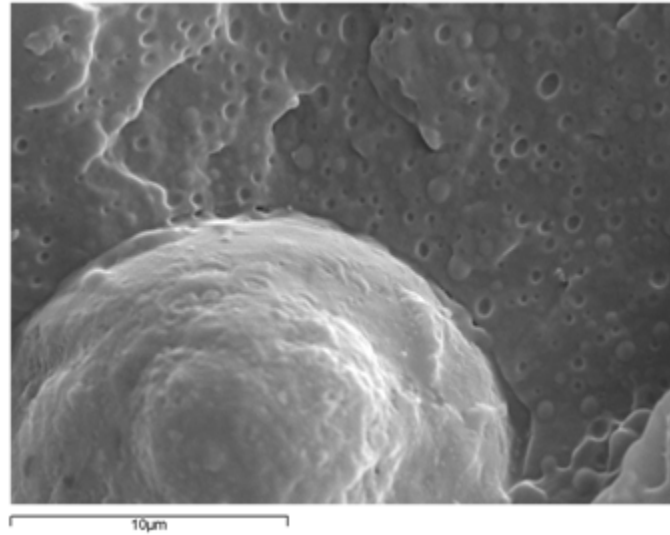


Figura 6.13. Superficie de fractura típica de la muestra 80/10/10s.

La morfología observada en estas muestras ternarias, una estructura piel-núcleo en donde las partículas están recubiertas por una capa de OBC [Pardo 2009, Ares 2010] permite que las partículas de cenizas recubiertas tengan una mayor adhesión interfacial con la matriz de PP.

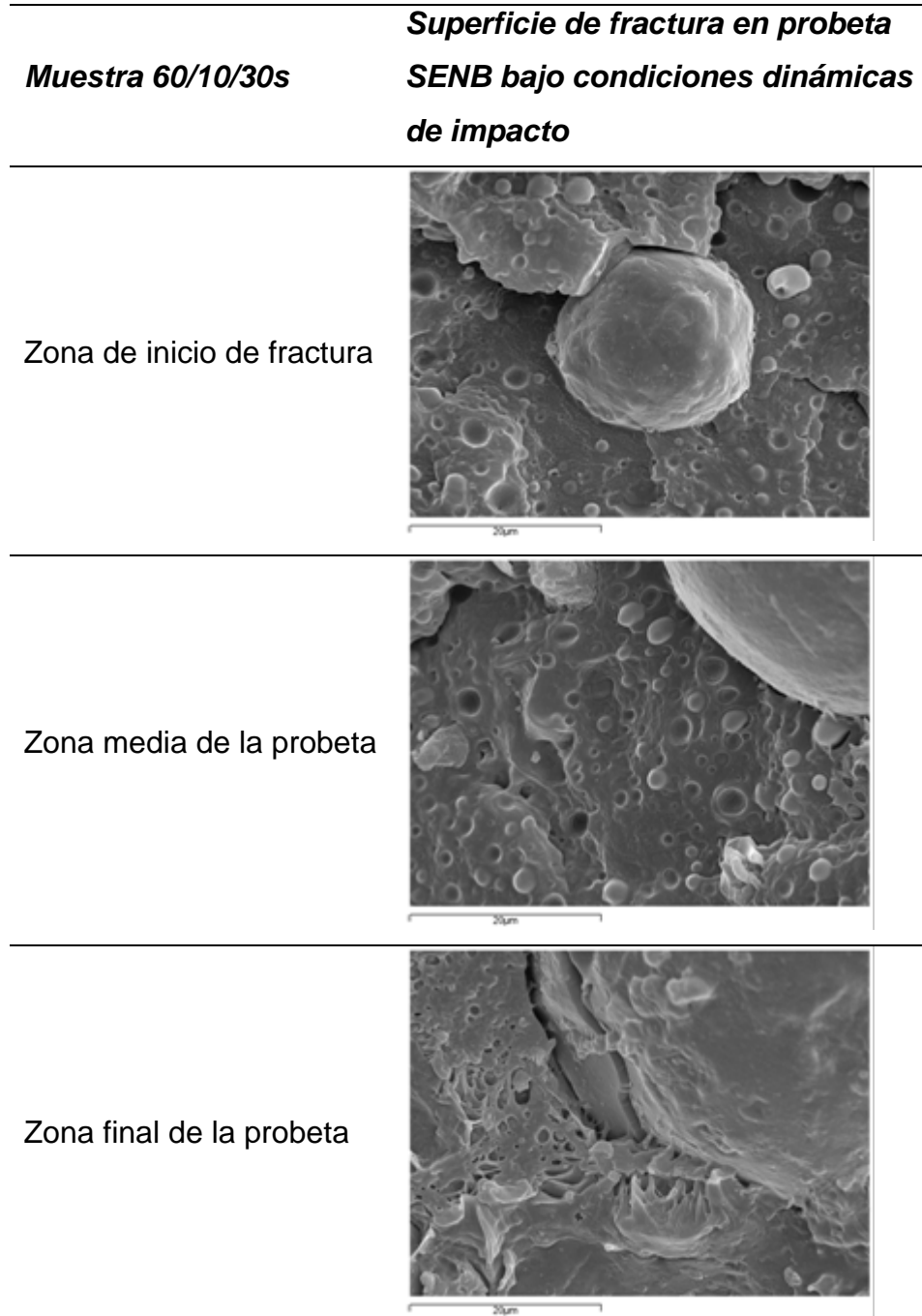


Figura 6.14. Micrografías SEM (x2500) de una superficie típica de fractura en formulación 60/10/30s en la zona de inicio de fractura, en la zona media de la probeta y en la zona final.

Tal como se aprecia en las Figuras 6.13 y 6.14, para todas las formulaciones PP/OBC/cenizas, alrededor de la partícula recubierta, se han detectado pequeñas



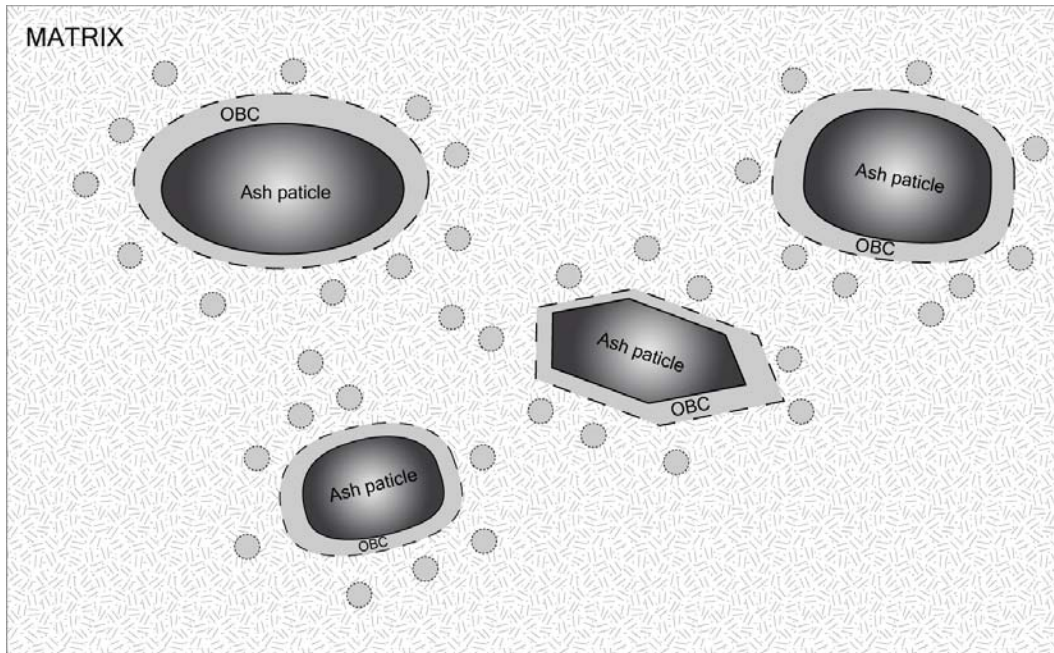
fases o inclusiones de OBC a lo largo de la matriz de polipropileno similares a las inclusiones de elastómeros o cauchos. Este hecho ya se confirma en las imágenes obtenidas en probetas SENB enfriadas criogenicamente y rotas en impacto después del tratamiento en n-heptano.

En la Figura Figura 6.14 se analizan en profundidad en las diferentes zonas de la superficie de fractura. Como se puede observar, se muestran un número de cavidades o vacíos resultado de la cavitación de las inclusiones de OBC, en la región más próxima a la punta de inicio de la grieta.

Según va avanzando la fractura, los dominios de OBC dispersos dentro la matriz de PP en los alrededores de las partículas, han cavitado y actúan absorbiendo la energía de propagación (ver Figura 6.14 sobre la zona media). En la región más alejada del inicio de la fisura, las micrografías muestran el despegue de las partículas más pequeñas, de la matriz de PP (Figura 6.14 zona final). Con lo cual es razonable pensar que este es el mecanismo de absorción de energía dominante en los compuestos PP/OBC/cenizas investigados.

Las observaciones recogidas durante este estudio sugieren que la propagación de la fisura se ve obstaculizada por las “partículas” o inclusiones de OBC en la matriz de polipropileno, de tal modo que conducen a una mejoría en la resistencia del material es un factor determinante en el aumento de la tenacidad en condiciones dinámicas.

Estas observaciones experimentales sugieren un mecanismo de aumento de la tenacidad mixto representado gráficamente en el esquema 6.1. Este se describe a partir de una morfología mixta que incluye una estructura piel-núcleo e inclusiones elastoméricas.



Esquema 6.1. Representación esquemática de la morfología mixta piel-núcleo e inclusiones de OBC.

Mientras que en condiciones cuasi-estáticas, el proceso de despegue de las partículas de ceniza con estructura piel-núcleo y fibrilación del OBC en la interfase, parece ser el principal mecanismo de aumento de la tenacidad; en condiciones de fractura bajo impacto, la disipación de la energía en los compuestos se debe probablemente a los siguientes factores:

- Los datos del parámetro de fractura en impacto muestran que un valor más alto se obtiene con un ratio 1:3 OBC:ceniza. Al convertir las partículas de cenizas duras y rígidas en partículas suaves recubiertas, se mejora cualitativamente la resistencia al impacto del material compuesto. Este es el mecanismo principal de acuerdo con los parámetros de fractura obtenidos. Con 30% de cenizas se obtiene el valor máximo cuando la mayor parte del copolímero se emplea para recubrir las partículas de cenizas.



-
- Las partículas aisladas OBC (como inclusiones elastoméricas) juegan un papel pequeño, pero significativo, para detener el avance de las grietas o al menos reducir su velocidad de propagación. Este mecanismo es más evidente en la zona de la probeta más alejada de la zona de inicio de la grieta. En esta zona final y alejada de la zona de inicio de la fisura, se ha observado un desgarro dúctil.
 - La mejora de la adhesión en la zona interfacial al añadir el OBC, evita la descohesión prematura entre la matriz PP y las partículas de ceniza, y posteriormente, provoca la cavitación.
 - El tamaño irregular y la geometría de las partículas mejora en cierta manera la resistencia al impacto, ya que no hay vías de impacto predominantes.

3. BIBLIOGRAFÍA

- Adams M.J., Williams D., Williams J.G. “The use of linear elastic fracture mechanics for particulate solids” *Journal of Material Science*. Vol. 24, 1772-1776 (1989).
- Ares, Ana, Pardo, Santiago G., Abad, María J., Cano, Jesús and Barral, Luis. “Effect of aminomethoxy silane and olefin block copolymer on rheomechanical and morphological behavior of fly ash-filled polypropylene composites” *Rheologica Acta*. Vol. 49, 607-618 (2010).
- Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E. and Weinberg M., “Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles”. *Polymer*. Vol. 40, 2347-2365 (1999).
- Bikiaris Dimitrios N., Vassiliou Alexandos, Pavlidou Eleni, Karayannidis George P. “Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing”. *European Polymer Journal*. Vol. 41, 1965-1978 (2005).
- Coterrell B., Chia J.Y.H., Hbaieb K. “Fracture mechanisms and fracture toughness in semicrystalline polymer nanocomposites” *Engineering of Fracture Mechanic*. Vol. 74, 1054-1078 (2007).
- Frontini, P.M.; Fave, A. “The effect of annealing temperature on the fracture performance of isotactic polypropylene” *Journal of Material Science*. Vol. 30, 2446 (1995).
- Gensler R., Plummer C. J. G., Grein C. and Kausch H. H. “Influence of the loading rate on the fracture resistance of isotactic polypropylene and impact modified isotactic polypropylene, *Polymer*”. Vol. 41, 3809–3819 (2000).
- Hufenbach W., Marques Ibrahim F., Langkamp A., Böhm R., Hornig A. “Charpy impact tests on composite structures. An experimental and numerical investigation” *Composites Science and Technology*. Vol. 68, 2391-2400 (2008).
- Igarza E., Pardo S.G., Abad M.J., Cano J., Pettarín V. and Bernal C. Deformation and fracture behavior of Polypropylene reinforced with fly ash with and without MAPP as coupling agent. *Polymer composites*. Submitted.
- Ismail H., Hong H.B., Ping C.Y., and Abdul Khalil H.P.S. “The Effects of a Compatibilizer on the Properties of Polypropylene/Silica/White Rice Husk Ash Hybrid Composites”. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. Vol. 21, 1685-1712 (2002).
- ISO 17281: Plastics. Determination of fracture toughness (G_{IC} and K_{IC}) at moderately high loading rates, 2002.
- Kim G.M. and Michler G.H. “Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semicrystalline polymers: Part 1. Characterization of deformation processes in dependence on phase morphology” *Polymer* Vol. 39, 5689-5697 (1998 a).



-
- Kim G.M. and Michler G.H. "Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semicrystalline polymers. Part 2: Model representation for micromechanical deformation processes" *Polymer*. Vol 39, 5699-5703 (1998 b).
 - Lazzeri A., Zebarjad S.M., Pracella M., Cavalier K. and Rosa R. "Filler toughening of plastics. Part 1-The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO₃/HDPE nanocomposites" *Polymer* Vol. 46, 827-844 (2005).
 - Liang J.Z., Li R.K.Y. and Tjong S.C. Impact fracture behavior of PP/EPDM/glass bead ternary composites. *Polymer engineering and science* 2000; 40(2): 2105-2111.
 - Liang, Ji-Zhao. Impact fracture toughness of hollow glass bead-filled polypropylene composites. *J. Mater. Sci.* 2007; 42: 841–846.
 - Long Yu, Shanks Robert A. "PP/elastomer/filler hybrids. II. Morphologies and fracture". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 62, Issue 4, 639–646, (1996)
 - Moratoglu O.K., Argon A.S., Cohen R.E. and Weinberg M. "Toughening mechanism of rubber-modified polyamides" *Polymer*. Vol. 36, 921-930 (1995).
 - Pardo S.G., Bernal C., Abad M.J., Cano J., Barral Losada L. "Deformation and Fracture Behavior of PP/Ash Composites". *Composites Interfaces*. Vol. 16, 97-114 (2009).
 - Pionteck J., Sadhu V.B., Jakisch L., Pötschke P., Häubler L., and Janke A., Crosslinkable coupling agents: Synthesis and use for modification of interfaces in polymer blends, *Polymer* **46**, 6563- 6574 (2005).
 - R.A. Kruger, M. Hovy, and D. Wardle, The use of fly ash filler in rubber, in: *Proc. International Ash Utilization Symposium*, paper 72, Kentucky (1999).
 - Santarelli, E.; Frontini, P. The effects of specimen size and testing conditions on fracture toughness evaluation of polypropylene homopolymer *Polymer Engineering Science* 2001, 41, 1803.
 - Siriwardena S., Ismail H., and Ishiaku U.S. "A Comparison of the Mechanical Properties and Water Absorption Behavior of White Rice Husk Ash and Silica Filled Polypropylene Composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. Vol. 22, 1645-1667(2003).
 - Siriwardena S., Ismail H., and Ishiaku U.S. "Effect of mixing sequence in the preparation of white rice husk ash filled polypropylene/ethylene-propylene-diene monomer blend". *Polymer Testing* Vol. 20, 105-113 (2000).
 - Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimens by Means of a Falling Dart (Tup or Falling Mass); ASTM D5628-10; American Society for Testing and Materials: New York, 2010.
 - Standard Test Method of Tensile Properties of Plastics; ASTM D 638-03; American Society for Testing and Materials: New York, 2003.

- Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Energy Release Rate Determination of Plastics Materials; ASTM D5045–93; American Society for Testing and Materials: New York, 1993.
- Stocchi A.i, A. Vázquez A. and C. Bernal C., Deformation and fracture behavior of vinylester/fly ash composites, submitted to *Polymer Composites*.
- Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E. “Role of interfacial adhesion strength on toughening polypropylene with rigid particles” *Polymer*. Vol. 45, 3139-3147 (2004).
- Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E. and Weinberg M. “Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles”. *Polymer*. Vol. 43, 3663-3674 (2002).
- Thongsang S. and Sombatsompop N. “Effect of NaOH and Si69 treatments on the properties of fly ash/natural rubber composites”. *Polymer Composites*. Vol. 27, 30-40 (2005).
- U.S. Department Energy. <http://www.netl.doe.gov/>
- Uotila Riku, Hippi Ulla, Paavola Santeri, Seppälä Jukka. “Compatibilization of PP/elastomer/microsilica composites with functionalized polyolefins: Effects on microstructure and mechanical properties”. *Polymer*. Vol. 46, 7923-7930 (2005).
- Vu-Khanh, T. and Fisa, B. “Effects of fillers on fracture performance of thermoplastics: Strain energy density criterion” *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. Vol. 13, 11-19 (1990).
- Vu-Khanh, T. and Fisa, B. “Fracture behaviour of mica-reinforced polypropylene: Effects of coupling agent, flake orientation, and degradation”. *Polymer Composites*. Vol. 77, 219-26 (1986).
- Wang M., Shen Z., Cai C., Ma S., and Xing Y. “Experimental Investigations of Polypropylene and Poly(vinyl chloride) Composites Filled with Plerospheres” *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 92, 126-131 (2004).
- Wilbrink M.W.L., Argon A.S., Cohen R.E. and Weinberg M. “Toughenability of Nylon-6 with CaCO₃ filler particles: new findings and general principles”. *Polymer* Vol. 42, 10155-10180 (2001).
- Williams J. G. *Fracture Mechanics of Polymers*. Ellis Horwood Limited, London, UK (1984).
- Wong, S-C, Mai, Y-W. “Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon 6,6/polypropylene blends: 1. Structure-property relationships” *Polymer* Vol. 40, 1553-1566 (1999).
- Zuiderdein W.C.J., Westzaan C., Huétink J. and Gaymans R.J. “Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles”. *Polymer* Vol. 44, 261-275 (2003).

Capítulo 7:
Conclusiones

CONCLUSIONES

En el desarrollo de esta tesis se han estudiado las propiedades de fractura a alta y baja velocidad, así como los mecanismos de deformación involucrados, de compuestos de polipropileno (PP) y cenizas modificadas con silano y un copolímero olefínico de bloque (OBC). De ese estudio se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Las cenizas procedentes de la combustión de la madera presentan una distribución de tamaños de entre 20 y 200 μm , apta para la mezcla mediante extrusión con polímeros termoplásticos de base poliolefínica.
- Los ensayos mecánicos en tracción muestran que las cenizas aumentan la rigidez y por tanto, el módulo de Young de los materiales compuestos. Además, el tratamiento de las partículas con silano favorece la adhesión entre el relleno y la matriz, incrementando la resistencia a tracción en los materiales compuestos con un comportamiento casi dúctil. La incorporación de OBC aumenta la ductilidad de los compuestos.
- Los ensayos de impacto, por caída de dardo, indican que la incorporación de las cenizas reduce la resistencia a impacto del PP, si bien ésta aumenta con la adición de silano y sobre todo, con la incorporación del OBC.



-
- Los ensayos morfológicos muestran que en los materiales compuestos, existe una buena dispersión de las partículas de ceniza gracias a la acción del silano y el OBC. Las micrografías obtenidas de los materiales PP/OBC/cenizas, después de utilizar n-heptano, confirman una morfología “piel-núcleo”, donde se obtuvo una partícula dura, las partículas de ceniza, recubierta de una capa “blanda” compatible con la matriz de PP.
 - Respecto a las propiedades térmicas, los ensayos de análisis térmico confirman el efecto nucleante de las partículas de ceniza, que aumentan la temperatura de cristalización del PP y su estabilidad térmica.
 - La temperatura máxima de uso en los compuestos (HDT) es mayor que la del PP sólo en las formulaciones que no contienen OBC.
 - Los ensayos de fractura en condiciones cuasiestáticas, según la LEFM, indican que todas las formulaciones poseen mayor resistencia a la fractura que la matriz de polipropileno.

Independientemente de la presencia del agente de acoplamiento o el copolímero empleado, disminuye el valor del parámetro de iniciación a la fractura a medida que aumenta la cantidad de ceniza debido al aumento el número de partículas de tamaño crítico. El tratamiento de las partículas de ceniza con el silano tiene un efecto positivo en estos parámetros.

La incorporación del copolímero de bloque (OBC) en las formulaciones PP/cenizas lleva a un comportamiento más dúctil de los materiales compuestos.

Los compuestos con un 10% en peso de cenizas son los materiales que obtienen los valores de resistencia a la iniciación de la fractura, $K_{I,Q}$ y $G_{I,Q}$, más altos. La formulación 80/10/20s presenta los valores de la tasa de energía crítica hasta la propagación más elevados.

El análisis morfológico de las probetas después de los ensayos de fractura ha revelado que la matriz de PP se introduce dentro de las partículas de ceniza.

- Los mecanismos de aumento de la tenacidad observados en fractura cuasiestática de los materiales compuestos PP/ceniza, son el despegue interfacial con fluencia de corte alrededor de las partículas de cenizas más pequeñas. En las formulaciones con OBC, el proceso de despegue de las partículas y la fibrilación del OBC en la interfase, es el principal mecanismo responsable del aumento de la tenacidad de los materiales.
- Los análisis de fractura en condiciones de moderada alta velocidad muestran que, en los compuestos PP/cenizas, desciende el valor de la tasa de liberación de la energía, $G_{I,C}$, a medida que aumenta el porcentaje de cenizas añadido. En las formulaciones con OBC, el comportamiento es inverso y $G_{I,C}$ aumenta cinco veces en la formulación con un 30% de cenizas respecto a la formulación sin OBC.
- La morfología de los materiales determinada en condiciones de fractura bajo impacto, muestra que la matriz de polímero no es capaz de desarrollar deformación plástica a esta velocidad. En las formulaciones con OBC, el



mecanismo de deformación principal, de acuerdo con los parámetros de fractura obtenidos, se debe al hecho de convertir las partículas de cenizas duras y rígidas en partículas suaves recubiertas. Las partículas aisladas de OBC (como inclusiones elastoméricas) detienen el avance de las grietas o al menos reducen su velocidad de propagación. La mejora de la adhesión en la zona interfacial al añadir el OBC, evita la descohesión prematura entre la matriz PP y las partículas de ceniza, y posteriormente, provoca la cavitación. El tamaño irregular y la geometría de las partículas mejora la resistencia al impacto, ya que no hay vías de impacto predominantes.

- Atendiendo a las fracciones en peso entre partículas y copolímero, el compuesto con la relación de ceniza:OBC, 2:1 (70/10/20s), ofrece buen equilibrio en el conjunto de las propiedades estudiadas y el coste de los materiales empleados. Esta formulación permite aumentar de una forma significativa la ductilidad en tracción, la resistencia en impacto, la temperatura de degradación y los parámetros de fractura del material con una adición importante de ceniza que reduce el coste del mismo.