

FRACTURA A BAJA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN DE POLIPROPILENO COPOLÍMERO CARGADO CON HIDRÓXIDO DE MAGNESIO**(¹) J. I. Velasco, (²) C. Morhain, (¹) A. B. Martínez**

(¹)Dpto. de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Politécnica de Cataluña (UPC)
Avda. Diagonal 647, 08028 Barcelona.

(²)Centro Catalán del Plástico (CCP)
Colom 114, 08222 Terrassa (Barcelona).

Resumen. Se ha estudiado el comportamiento a la fractura de compuestos de polipropileno copolímero e hidróxido de magnesio. El análisis de la mecánica de la fractura se ha llevado a cabo a temperatura ambiente y a baja velocidad de deformación (1 mm/min) sobre probetas SENB, aplicando el concepto de la integral J . Los resultados se discuten en términos de los mecanismos de deformación plástica que se observan en la matriz polimérica, e indican que se produce una reducción de la tenacidad a la fractura del material a medida que se aumenta la fracción en volumen de partículas.

Abstract. Fracture behaviour of magnesium hydroxide filled polypropylene copolymer was studied. Fracture mechanics analysis, based on the J-integral concept, was carried out on SENB specimens at room temperature and at a low crosshead speed (1 mm/min). Results are discussed in terms of the observed plastic deformation mechanisms in the polymer matrix, and indicate that a fracture toughness reduction occurs as the filler volume fraction increases in the composite.

1. INTRODUCCIÓN

Las nuevas normativas sobre toxicidad están obligando a eliminar los aditivos halogenados de las formulaciones de plástico. Por tal motivo, los aditivos ignifugantes halogenados, que se han venido usando tradicionalmente en los plásticos, comienzan a sustituirse por otros de menor toxicidad potencial.

Las cargas minerales del tipo $Mg(OH)_2$ y $Al(OH)_3$ actúan como ignifugantes eficaces en termoplásticos como el polipropileno (PP), basándose su efecto en la descomposición endotérmica que genera óxido de magnesio (MgO) y vapor de agua a partir de 340 °C. Sin embargo, para alcanzar un grado de ignifugación satisfactorio se requiere la incorporación de muy altos porcentajes de estas cargas (teniéndose que llegar incluso hasta el 70%), lo que origina un acusado cambio en las propiedades mecánicas del material, condicionando por tanto su aplicación práctica.

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento a la fractura, a baja velocidad de deformación, de compuestos de polipropileno copolímero altamente cargados con hidróxido de magnesio. Debido al amplio intervalo de no linealidad que muestran los copolímeros de PP, la tenacidad a la fractura se ha caracterizado mediante la aproximación de la integral J basada en las curvas de resistencia. Los aspectos morfológicos asociados a la fractura se han analizado mediante microscopía electrónica de barrido.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) ha sido gentilmente suministrado por MARTINSWERK. El grado elegido para este trabajo fue *Magnifin* H5L. Se trata de un tipo de alta pureza y forma regular de cristal (hexagonal), con un tamaño medio de partícula de 1.4 μm , modificado superficialmente para su empleo con polipropileno, lo que garantiza una buena procesabilidad.

El polipropileno (PP) empleado como matriz ha sido gentilmente suministrado por Repsol Química S.A. Se trata de un grado comercial, copolímero en bloque de alto impacto de índice de fluidez 3.3 g/10 min (230 °C y 2.16 kg.), recomendado para la fabricación de piezas técnicas.

La preparación de los compuestos se llevó a cabo mediante una extrusora de laboratorio (Collin) de dos tornillos corrotatorios. El diámetro de tornillo es de 24 mm y la relación L/D es de 25. La velocidad de giro de los tornillos fue de 60 rpm, y el perfil de temperaturas seleccionado fue el siguiente: 140, 180, 185, 190, 195.

La configuración de los tornillos utilizados asegura un óptima dispersión de las partículas de $Mg(OH)_2$ en el seno de la matriz de PP, pues disponen de una zona de mezcla formada por elementos trilobares y dos zonas de compresión. A la extrusora se le adaptó una boquilla de sección de salida circular de 2 mm de diámetro, y el

extruído así obtenido fue refrigerado en un baño de agua y granceado para el posterior moldeo de probetas.

Tabla 1.- Caracterización inicial de los materiales.

Material	(¹) Fracción en peso de Mg(OH) ₂ (%)	(²) Fracción en vol. de Mg(OH) ₂ (%)	(³) MFI (g/10 min)	(⁴) HDT (° C)
PP	0	0	3.33	54
PP40	40	20	3.24	67
PP60	60	36	1.65	74

(¹) Por medidas de calcinación. (²) Por medidas de densidad.

(³) 230 ° C y 2160 g. (⁴) 120 ° C/h y 1.8 MPa.

De esta manera se han preparado dos materiales compuestos, con concentraciones nominales de Mg(OH)₂ del 40% (PP40) y del 60% (PP60). El PP de referencia también fue objeto del mismo proceso de extrusión para igualar las condiciones de procesado de todos los materiales. En la Tabla 1 se indican las características iniciales de los materiales estudiados.

2.2. Preparación de probetas y condiciones de ensayo

La caracterización de la fractura se llevó a cabo mediante ensayos de integral J a una velocidad de 1 mm/min sobre probetas de flexión por tres puntos (SENB) de dimensiones $B \times W \times L = 6.35 \times 12.7 \times 63.5 \text{ mm}^3$, que se obtuvieron al cortar por la mitad de su longitud barras prismáticas inyectadas de dimensiones $6.35 \times 12.7 \times 127 \text{ mm}^3$. Tal como se muestra en la Fig. 1, en el centro de cada probeta se practicó una entalla aguda, en dos etapas; primero, mediante una entalladora motorizada (Ceast) con una cuchilla en forma de V de 45° y 0.25 mm de radio hasta una profundidad de 6 mm; posteriormente la punta de esta entalla se agudizó deslizando manualmente una cuchilla de afeitar de aproximadamente 10 μm de radio, hasta completar una profundidad de grieta inicial (a) de unos 6.35 mm, y así disponer de una relación $a/W = 0.5$. La relación distancia entre apoyos a anchura de probeta (S/W) ha sido igual a 4.

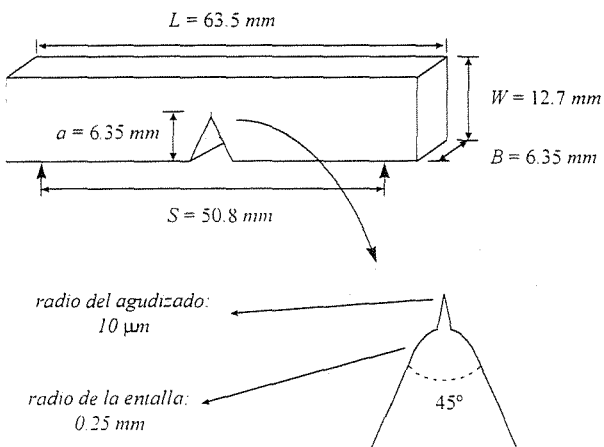


Fig. 1. Probeta SENB y detalle de la grieta inicial.

También se realizaron ensayos de flexión por tres puntos, empleando probetas sin entallar, para determinar el módulo de elasticidad y la tensión de cedencia en las mismas condiciones de velocidad (1 mm/min) y con la misma geometría que los ensayos de integral J .

Los ensayos de tracción se realizaron sobre probetas normalizadas en forma de halterio (tipo 1 según ASTM D-638). Tanto las probetas de tracción como las barras prismáticas se obtuvieron por moldeo por inyección, empleando una máquina 90/440 (Mateu y Solé), y un molde multicavidad como el de la figura 4 de la norma ASTM D-647. La presión nominal de inyección fue de 100 MPa, la temperatura del fundido 195 °C y no se conectó la refrigeración del molde para disminuir en lo posible las contracciones y la anisotropía. Antes de ser ensayados, todas las probetas se sometieron a un recocido a 100°C durante 24 horas con el fin de aliviar las tensiones residuales del moldeo.

Todos los ensayos se han realizado a temperatura ambiente con una máquina universal de ensayos (Adamel DY-34) dotada de una célula de carga de 1 KN. Para analizar la influencia de la velocidad de deformación sobre las propiedades mecánicas de estos materiales, los ensayos de tracción se llevaron a cabo a tres velocidades de desplazamiento distintas: 1, 10 y 100 mm/min. Se obtuvieron las curvas tensión-deformación, para lo cual se dispuso de un extensómetro óptico (Hounsfield 500-L) con una resolución del 0.01 %.

2.3. Caracterización de la fractura

Se han construido las curvas de resistencia ($J-\Delta a$) según el protocolo que establece la ESIS [1] para materiales plásticos, empleando la técnica de múltiples probetas. El valor de J para cada probeta se determinó a partir de la curva carga-desplazamiento mediante la ecuación aproximada propuesta por Rice [2] corregida para el crecimiento de grieta:

$$J = J_0 \left[1 - \frac{(0.75\eta - 1) \Delta a}{(W - a)} \right] \quad (1)$$

con:

$$J_0 = \frac{\eta U}{B(W - a)} \quad (2)$$

donde la energía, U , se ha tomado como el área bajo la curva carga-desplazamiento menos la energía de indentación, y B , W y a son respectivamente el espesor, la anchura y la longitud de la grieta inicial. Para la geometría SENB η toma el valor de 2.

La extensión de grieta para propagación estable, Δa , se evidenció colocando una gota de tinta china en la raíz de la entalla antes de cargar la probeta. A medida que la grieta se propaga la tinta penetra en ella por capilaridad.

revelando la extensión de grieta alcanzada en cada ensayo. Las probetas ensayadas fueron completamente fracturadas en condiciones de fragilidad una vez seca la tinta, y de esta forma se pudo medir Δa con un microscopio óptico de reflexión sobre las superficies de fractura.

Los puntos experimentales se ajustaron a curvas potenciales

$$J = B \Delta a^C \quad (3)$$

Como valor de inicio de propagación de grieta (J_{IC}) se ha tomado el valor dado por la intersección de la línea de enromamiento

$$J = 2\sigma_y \Delta a \quad (4)$$

con la curva potencial de ajuste ($J-\Delta a$), y se ha comparado con el valor $J_{0.2}$ propuesto como criterio por el ESIS.

La resistencia del material a la propagación de la grieta, una vez superado el J_{IC} , se caracterizó por el valor del llamado módulo de desgarro [3]

$$T_M = \frac{E}{\sigma_y} \frac{dJ}{2 d\Delta a} \quad (5)$$

el cual depende principalmente de la pendiente de la curva $J-\Delta a$.

También se ha comprobado si las dimensiones de las probetas empleadas aseguraban condiciones de deformación plana en la punta de la grieta para estos materiales, de acuerdo al criterio que establece ASTM [4]

$$B, W - a > 25 \frac{J_{IC}}{\sigma_y} \quad (6)$$

2.4. Fractografía

Las superficies de fractura se examinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un equipo Jeol (JSM-820), después de recubrirlas con una delgada capa de oro para conseguir una óptima conductividad.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Características Mecánicas

En la Fig. 2 se presentan comparativamente los registros tensión-deformación para los tres materiales, que fueron

obtenidos por tracción a 10 mm/min. De su observación se infiere que la presencia de $Mg(OH)_2$ en el PP origina un incremento de la rigidez del material, tal como se espera de la mayor rigidez del mineral respecto al polímero, y una disminución de la tensión de cedencia (σ_y) y del alargamiento. La disminución de σ_y viene motivada por una débil resistencia de la interfase partícula-matriz, que provoca el despegue de las partículas (*debonding*) a bajos niveles de esfuerzo, haciendo disminuir la sección transversal efectiva y con ella, la tensión de cedencia del material compuesto. La reducción de los alargamientos se debe a que las partículas dispersadas restringen la deformación plástica de la matriz.

Los resultados numéricos se muestran en la Tabla 2. El módulo de Young (E) se han determinado como la pendiente de la zona recta inicial de las curvas tensión-deformación, y se ha considerado el punto de cedencia como el máximo de esta curva. Debido a la naturaleza viscoelástica del polipropileno, tanto E como σ_y aumentan con la velocidad de deformación impuesta en el ensayo.

Aunque la geometría de las partículas de $Mg(OH)_2$ es claramente laminar, con forma hexagonal, su relación diámetro-espesor es muy pequeña (~ 5), y como puede observarse en la Fig. 3, los valores del módulo de Young de los compuestos coinciden aceptablemente bien con los que predicen los modelos clásicos basados en la ecuación de Kerner [5] para materiales cargados con partículas esféricas, en función de su fracción volumétrica (V_p).

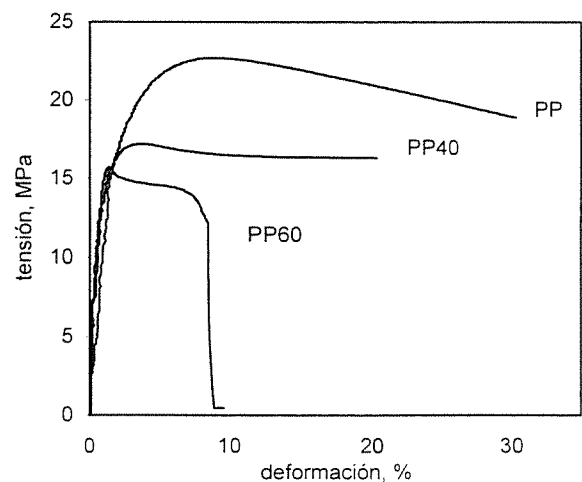


Fig. 2. Tracción. Curvas tensión-deformación a 10 mm/min.

Se ha empleado la ecuación de Kerner-Nielsen:

$$E_c = E_m \left(\frac{1 + ABV_p}{1 - BV_p} \right) \quad (7)$$

en la cual

$$A = \frac{7 - 5\nu_m}{8 - 10\nu_m} \quad B = \frac{E_p / E_m - 1}{E_p / E_m + A}$$

y la de Lewis-Nielsen:

$$E_c = E_m \left(\frac{1 + ABV_p}{1 - B\psi V_p} \right) \quad (8)$$

con

$$\psi = 1 - \exp \left(\frac{-V_p}{1 - (V_p / V_p^{max})} \right) \quad (9)$$

En estas expresiones los subíndices "c", "m" y "p" hacen referencia al material compuesto, a la matriz y las partículas, respectivamente. El coeficiente de Poisson de la matriz (ν_m) se ha tomado igual a 0.42 [6], el módulo elástico de las partículas (E_p) igual a 64 GPa [7] y la fracción de máximo empaquetamiento de las partículas (V_p^{max}) igual a 0.5 [8].

Tabla 2. Características a tracción.

Material	1 mm/min		10 mm/min		100 mm/min	
	E (GPa)	σ_y (MPa)	E (GPa)	σ_y (MPa)	E (GPa)	σ_y (MPa)
PP	1.10	20.1	1.21	22.8	1.49	25.3
PP40	1.50	17.3	1.78	17.2	1.93	19.8
PP60	2.18	14.7	3.06	15.6	3.65	15.8

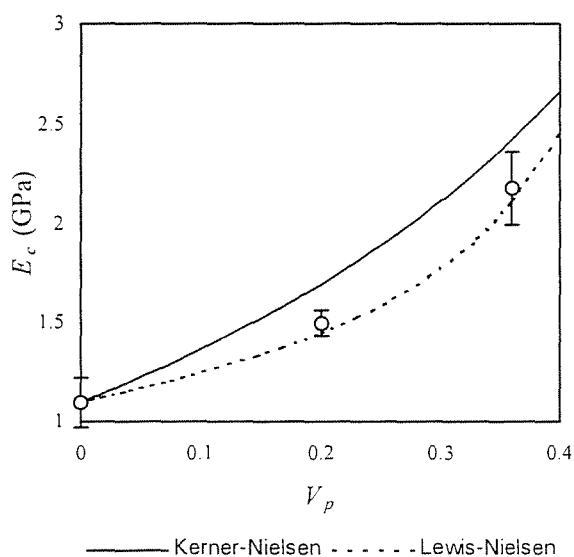


Fig. 3. Valores experimentales de E y modelos de Kerner-Nielsen y Lewis-Nielsen. Velocidad 1 mm/min.

Por otra parte, la tendencia decreciente de la tensión de cedencia de los compuestos (σ_y) frente a la fracción volumétrica de partículas (V_p) se ha mostrado

concordante con la que predice el modelo teórico para compuestos cargados con fibra corta [9] de longitud (l) inferior a la crítica; es decir, en los que sólo actúa la cizalladura interfacial como mecanismo de transmisión de tensiones entre la matriz y la carga:

$$\sigma_y = \sigma_{ym}(1 - V_p) + 2\tau V_p \frac{l}{d} \quad (10)$$

Para la relación longitud-diámetro de fibra (l/d) hemos empleado un valor de 5, que corresponde a la relación diámetro equivalente de partícula-espesor, para el $Mg(OH)_2$ utilizado. Se observa (Fig. 4) que el mejor ajuste conduce a un valor de la resistencia interfacial a la cizalladura (τ) de 0.55 MPa, lo que representa un bajo nivel de adhesión entre la matriz y las partículas.

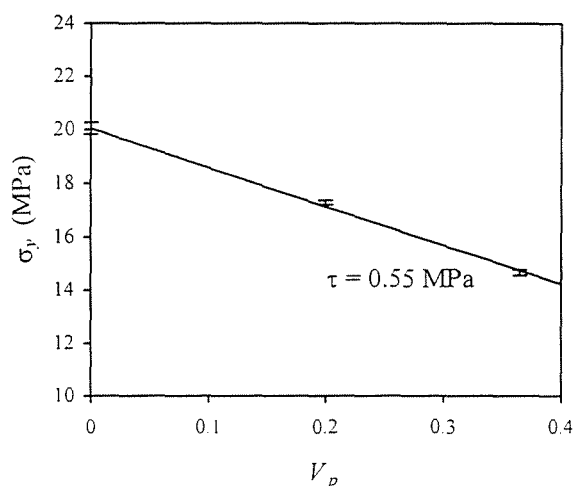


Fig. 4. Valores experimentales de σ_y y ajuste según modelo para fibra corta de $l < l_c$. Velocidad 1 mm/min.

Los resultados de los ensayos de flexión se presentan en la Tabla 3. Es de destacar que los valores de la tensión de cedencia (σ_y^f) resultan aproximadamente el doble que los obtenidos a tracción. En este sentido, Wu [10] indica que el paso desde condiciones de tensión plana a deformación plana supone aumentar al doble la tensión a la que ocurre la cedencia del material, lo que resulta coherente con la diferencia de espesor que existe entre las probetas empleadas en los ensayos de flexión (6.35 mm) y en los de tracción (3.175 mm).

Tabla 3. Características a flexión.

Material	E (GPa)	σ_y^f (MPa)
PP	0.852	38.3
PP40	1.266	31.9
PP60	1.794	25.6

3.2. Curvas de resistencia y parámetros de la fractura

En la Fig. 5 se presentan las curvas de resistencia

obtenidas para los tres materiales, y en la Tabla 3 los valores numéricos de los parámetros de la fractura.

El criterio del tamaño de probeta (Ec. 6) ha indicado que el espesor empleado (6.35 mm) no asegura condiciones de deformación plana en la punta de la grieta para el PP.

No obstante, el valor de J_{IC} obtenido (14.7 KJ/m^2) concuerda muy bien con el obtenido por Hashemi y Williams [11], también para un PP copolimero, en condiciones de deformación plana (15.5 KJ/m^2). Por otra parte, este espesor si ha resultado suficiente en el caso de los compuestos cargados con $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

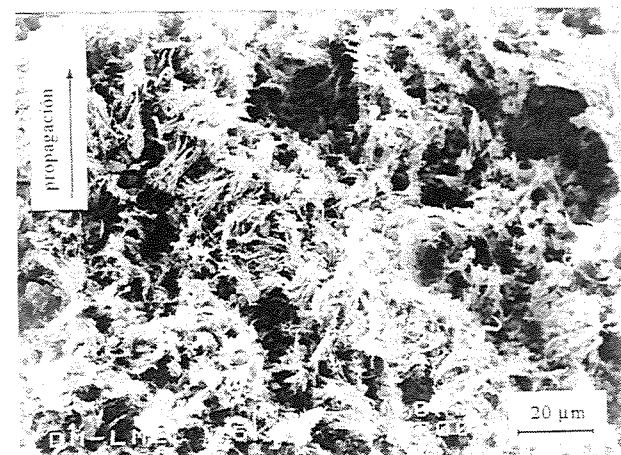
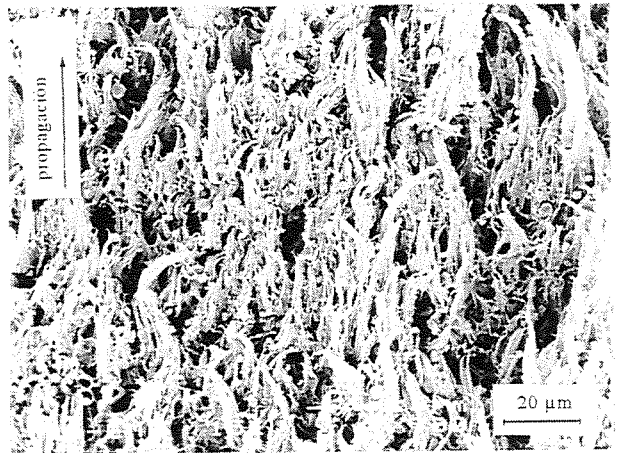
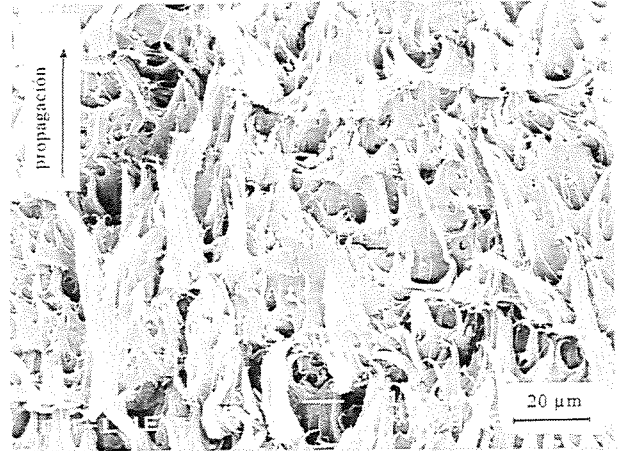
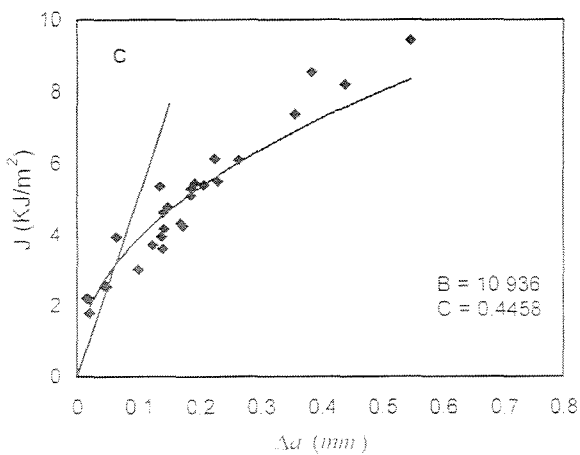
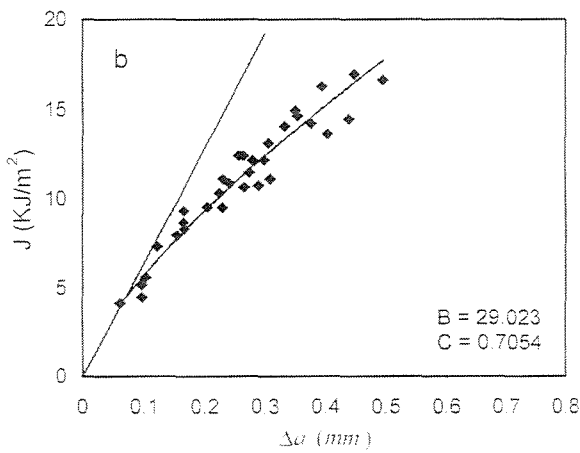
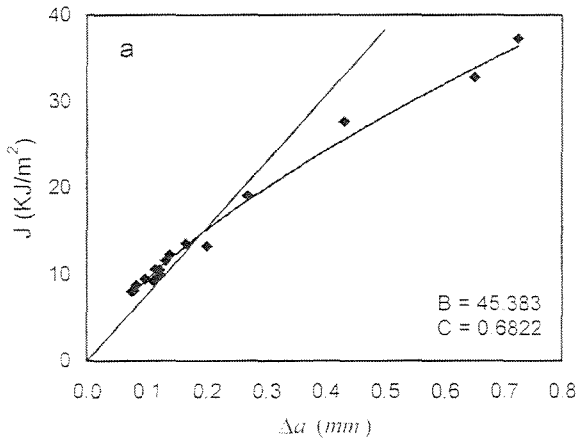


Fig. 5. Curvas de resistencia para a) PP, b) PP40 y c) PP60 indicando los coeficientes B y C del ajuste potencial.

Fig. 6. Micrografías por SEM de las superficies de fractura de a) PP, b) PP40 y c) PP60

Tabla 3. Parámetros de la fractura

Material	$J_{0.2}$ (KJ/m ²)	J_{IC} (KJ/m ²)	T_M
PP	15.1	14.7	30.3
PP40	9.3	4.4	55.9
PP60	5.3	3.1	62.5

A pesar, por lo tanto, de que para el PP sin carga no podemos asignar los valores críticos de J obtenidos como criterios de fractura en deformación plana, se ha encontrado una clara tendencia decreciente de estos valores (tanto J_{IC} como $J_{0.2}$) a medida que aumenta el porcentaje de $Mg(OH)_2$, indicando que la presencia de estas partículas provoca la disminución de la resistencia al inicio de la propagación de grieta en el copolímero. Esta tendencia es coincidente con la que encuentran distintos autores para, por ejemplo, compuestos de PP copolímero con fibra corta de vidrio [12], o compuestos de PP homopolímero con partículas de talco [13]. Sin embargo, a nivel cuantitativo, los valores de J_{IC} para los compuestos basados en el homopolímero resultan inferiores a los que se obtienen empleando el copolímero como matriz. El mayor alargamiento y la menor tensión de cedencia del copolímero frente al homopolímero son los principales factores responsables de la mayor tenacidad a la fractura de los compuestos basados en el copolímero, pues con estas propiedades se potencian los mecanismos de disipación de energía plástica durante el proceso de fractura.

Los valores J_{IC} han resultado menores, y por tanto más conservativos de cara a diseño que los $J_{0.2}$, de lo que se desprende la conveniencia de usar la línea de entromamiento como criterio de inicio de propagación en estos compuestos, en lugar del criterio arbitrario de corte de la curva de resistencia con la abscisa 0.2 mm.

La observación de las superficies de fractura por SEM revela que el proceso de fractura de los compuestos transcurre a través de un mecanismo de desgarro dúctil de la matriz. Inicialmente se nuclean microcavidades en los puntos más débiles del material, que para el copolímero sin carga son las zonas intercristalinas o incluso zonas de interfase PP-PE, y que para los compuestos con $Mg(OH)_2$ son principalmente las zonas de interfase partícula-matriz.

La matriz polimérica situada entre microcavidades contiguas se deforma progresivamente por flujo plástico, provocando microestricciones. La rotura progresiva de estas regiones microestrccionadas es lo que genera el avance de la grieta. En las superficies de fractura, estas microzonas estricciones y rotas (desgarradas) aparecen, vistas al microscopio electrónico de barrido, como unas "crestas" de polímero deformado (Fig. 6).

A medida que aumenta el contenido de partículas de

$Mg(OH)_2$ en el material, aumenta el número de estas crestas sobre las superficies de fractura, pero disminuye claramente su nivel de deformación (altura) como puede observarse en las micrografías. Como han indicado los resultados, el efecto global es el de una disminución de la energía absorbida por el material para iniciar la propagación de la grieta (J_{IC}).

En el PP sin carga, las crestas de polímero deformado que se observan sobre las superficies de fractura (Fig. 6-a) son las de mayor grosor de los tres materiales estudiados, debido a la pequeña densidad de defectos o zonas débiles capaces de nuclear las microcavidades iniciales, y también son las más deformadas o de mayor altura, debido a una mayor resistencia a la tracción. Por su parte, las del compuesto PP60 (Fig. 6-c) aparecen como las de menor grosor y altura, pues el elevado porcentaje de partículas dispersadas favorece la nucleación de un mayor número de microcavidades iniciales, además de restringir el posterior flujo plástico del polímero. El aspecto de la superficie de fractura del compuesto PP40 (Fig. 6-b) aparece como un caso intermedio de los otros dos.

Se ha encontrado que el módulo de desgarro del material (T_M) se incrementa con el contenido de partículas de $Mg(OH)_2$, lo que indica una mayor resistencia a la propagación de la grieta, una vez superado el J_{IC} , de los compuestos cargados frente al copolímero sin cargar. El efecto responsable de esta tendencia es la restricción de la deformación plástica de la matriz que causan estas partículas dispersadas en su seno. Los valores obtenidos confirman la estabilidad de la propagación de la grieta que se observa durante la realización de los ensayos, pues se satisface la condición de desgarro estable propuesta por Paris [3]:

$$T_M > \frac{2(W-a)^2 S}{W^3} \quad (11)$$

siendo el término de la derecha el denominado módulo de desgarro aplicado, que para la geometría utilizada toma el valor de 2.

4. CONCLUSIONES

- El módulo elástico de los compuestos de PP copolímero y partículas de $Mg(OH)_2$ puede predecirse con los modelos basados en la ecuación de Kerner. Por su parte, la tensión de cedencia puede predecirse con el modelo teórico para compuestos con fibra de longitud inferior a la crítica.
- La fractura de estos compuestos transcurre a través de un mecanismo global de desgarro dúctil, iniciado por la nucleación de microcavidades en regiones interfaciales.

- Al aumentar el porcentaje de partículas del compuesto se reduce la resistencia al inicio de la propagación de grieta (J_{IC}), si bien aumenta la resistencia a la propagación superado el inicio, debido a la restricción de deformación que provocan las partículas sobre la matriz.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro Catalán del Plástico (CCP) la cesión de sus equipos, y C. Morhain agradece a la CIRIT la concesión de una beca predoctoral.

5. REFERENCIAS

- [1] ESIS Technical Committee 4, "A testing protocol for conducting J-R curve test on plastics", March 1991.
- [2] J. R. Rice, *J. Appl. Mech.* **35** (1968) 379.
- [3] P. C. Paris, H. Tada, A. Zahoor, H. Ernst, "Elastic Plastic Fracture" ASTM STP 668, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1979) p.5.
- [4] ASTM Committee E-24, Task Group E24.01.09, "Recommended Procedure for J_{IC} Determination", Task Group Meeting in Norfolk, Virginia, USA (March 1977).
- [5] T. B. Lewis, L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, (1970) 1449.
- [6] P. H. T. Vollenberg, D. Heikens, *Polymer*, **30**, (1989) 1656.
- [7] J. Jancar, *J. Mat. Sci.*, **24**, (1989) 3947.
- [8] C. M. Liauw, G. C. Lees, S. J. Hurst, R. N. Northon, D. C. Dobson, *Plast. Rubb. Comp. Proc. Appl.*, **24**, (1995) 249.
- [9] L. Mascia, "Los efectos de los aditivos en los plásticos", Index, Madrid (1974) p 110.
- [10] S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, (1988) 549.
- [11] S. Hashemi, J. G. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, (1986) 760.
- [12] J. Karger-Kocsis, *J. Polym. Eng.*, **12**, (1993) 77.
- [13] J. I. Velasco, J. A. de Saja, A. B. Martínez, *Anales de Mecánica de la Fractura*, **10**, (1993) 174.