

FRACTURA DE UN POLIMETACRILATO DE METILO (PMMA) MODIFICADO CON MICROESFERAS DE VIDRIO**M.L.L. Maspoch y A.B. Martínez**

**Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica
 Universidad Politécnica de Cataluña (E.T.S.E.Industriales de Barcelona)
 Avda. Diagonal , 647, 08028-Barcelona**

Resumen. En este trabajo se presentan y discuten los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento mecánico y a la fractura de un material compuesto por una matriz de PMMA y una segunda fase de microesferas de vidrio. Se utilizan las geometrías SENB y de torsión doble (DT). Se estudia el efecto de la fracción en volumen y del tratamiento superficial de las microesferas.

Abstract. This paper analyzes the mechanical and fracture behaviour of composite materials composed by a matrix of PMMA and glass beads. The fracture toughness was monitored by SENB and double torsion (DT) test. The changes in properties were interpreted for different volume fractions of microspheres and for different surface treatments.

1. INTRODUCCIÓN

Muchos materiales plásticos se comercializan cargados con partículas rígidas. Estas cargas, generalmente inorgánicas, se añaden al polímero a fin de modificar distintas propiedades de la matriz, o bien para abaratar costes si el precio en volumen de la carga es menor que el de la matriz.

Es importante conocer la dependencia de las propiedades con la composición del polímero cargado a fin de optimizar el aprovechamiento del material.

Varios autores [1-5] han estudiado el comportamiento a la fractura de estos materiales encontrando que la dispersión de partículas de carga no sólo afecta a las magnitudes de las propiedades mecánicas, sino que también modifica la resistencia a la propagación de las grietas produciéndose un aumento de la tenacidad a la fractura en función de la fracción en volumen de partículas y también del grado de adhesión en la interfase partícula-matriz.

El material estudiado en este trabajo está formado por una matriz de polimetacrilato de metilo (PMMA) a la que se han dispersado diferentes fracciones en peso de microesferas de vidrio. El PMMA es un termoplástico amorfo cuya temperatura de transición vítrea está alrededor de los 100°C, por tanto a temperatura ambiente presenta un comportamiento rígido y frágil.

Antes de dispersar las partículas en el polímero éstas han sido tratadas superficialmente a fin de modificar el grado de adhesión en la interfase partícula-matriz.

En este trabajo se caracteriza el comportamiento mecánico (tracción y flexión) de estas mezclas, analizando la variación de propiedades en función del porcentaje en volumen de microesferas.

El comportamiento a fractura se estudió utilizando dos geometrías diferentes, Torsión Doble (DT) y SENB.

En un ensayo donde K_{Ic} sea independiente de la longitud de la grieta, como el de DT, se pueden distinguir claramente en el gráfico carga desplazamiento las dos formas de propagación de grieta, continua y estable o inestable ("stick-slip") [6]. Los termoplásticos normalmente presentan propagaciones del tipo estable y continua, en este caso aumentamos la carga sobre la probeta hasta que se inicia la propagación, avanzando la grieta a carga constante o lo que es lo mismo con la carga correspondiente a K_{Ic} . En contraste, en los materiales termoestables las grietas normalmente se propagan de forma inestable y los gráficos carga-desplazamiento presentan una forma característica de dientes de sierra.

Las superficies de fractura se examinaron por microscopía electrónica de barrido (MEB).

2. MATERIALES

Los materiales objeto de este estudio son composites formados por una matriz de PMMA y una segunda fase de microesferas de vidrio.

las planchas de los materiales se obtuvieron mediante la polimerización de un jarabe (monómero de metacrilato de metilo prepolimerizado) que fue colado en un molde formado por dos placas de vidrio y un separador de 7mm de espesor que garantizó la estanqueidad. La elaboración de las planchas fue realizada por la empresa IRPEN S.A.

Se prepararon planchas de PMMA sin modificar y con distintas fracciones en peso de microesferas de vidrio, en este caso, las microesferas se lavaron con monómero de metacrilato de metilo y sin secarlas se mezclaron y dispersaron en el prepolímero. Para evitar en lo posible la sedimentación de las microesferas, se utilizó un prepolímero o jarabe de elevada viscosidad, así se obtuvieron planchas con una distribución bastante homogénea de partículas.

El monómero de metacrilato de metilo (MMA) se polimeriza vía radicalaria agregándole un 0.05% en peso de compuestos azo que actúan como iniciador de la reacción. Así se obtiene un prepolímero en el que se dispersan distintas fracciones en peso de microesferas de vidrio y posteriormente la mezcla se introduce en el molde. A fin de completar la polimerización del MMA, el molde se coloca en un baño con circulación de agua a 55°C durante 6 horas. Finalmente se realiza un postcurado en un horno a 120°C durante 2 horas.

Se han utilizado dos tipos diferentes de microesferas de vidrio suministradas por SOVITEC IBERICA S.A. las características más relevantes se indican en la tabla 1. La única diferencia entre ambos tipos consiste en el tratamiento superficial. Las microesferas referenciadas como 10 no han sido tratadas superficialmente, mientras que las referenciadas como 15 sí lo han sido. Según indicaciones del fabricante el tratamiento consiste en un acondicionamiento de la microesfera a base de ácido acético al 80% y agua a fin de obtener una superficie limpia y adecuada para recibir el tratamiento posterior a base de silanización. El tratamiento final se efectúa utilizando ácido silano A-1100, ácido acético y agua y pretende garantizar la adhesión de las microesferas.

Para determinar con precisión el porcentaje en peso de microesferas de vidrio contenidas en cada material compuesto, se calcinaron en un horno mufla a 600°C tres porciones de cada plancha. En la tabla 2 se indican los porcentajes en peso de microesferas, la existencia o no de tratamiento superficial de las microesferas, el espesor (e) en mm, así como la referencia que se va a utilizar en adelante.

Tabla 1. Características de las microesferas de vidrio.

Composición química:	
Si O ₂	70-73%
Al ₂ O ₃	0.5-2%
CaO	7-11%
Na ₂ O	13-15%
MgO	3-5%
K ₂ O	0.2-0.6%
Diámetro medio	45 µm
Peso específico	2.46 g/cm ³
Módulo Young (E)	76 MPa

Tabla 2. Composición de los materiales preparados.

Ref. Material	% Peso	Trat.	e (mm)
PMMA-0	0	-	6.85
PMMA-20-10	15.96 ± 0.05	SIN	6.6
PMMA-50-10	33.13 ± 0.54	SIN	6.45
PMMA-100-10	49.51 ± 0.32	SIN	6.6
PMMA-20-15	16.77 ± 0.03	CON	6.7
PMMA-50-15	32.12 ± 0.14	CON	6.5
PMMA-100-15	50.50 ± 0.03	CON	6.55

Se determinó la densidad de los diferentes materiales por el método de la balanza hidrostática. Conocidas la densidad del PMMA, de las microesferas de vidrio y del material compuesto se calculó el porcentaje en volumen de partículas a partir de la relación:

$$\rho_c = \rho_m V_m + \rho_p V_p \quad (1)$$

donde V_m y V_p son las fracciones en volumen de la matriz y de las partículas respectivamente y ρ_c , ρ_m y ρ_p las densidades del material compuesto, de la matriz y de las partículas respectivamente.

En la tabla 3 se indican las densidades determinadas y las fracciones en volumen calculadas para cada material.

Tabla 3. Densidad y fracción en volumen.

Ref. Material	Densidad (g/cm ³)	% vol. microesferas
PMMA-20-10	1.31	8.5
PMMA-50-10	1.45	19.5
PMMA-100-10	1.60	32.4
PMMA-20-15	1.32	9.0
PMMA-50-15	1.44	18.8
PMMA-100-15	1.61	33.3

3. ENSAYOS

Los parámetros de la fractura se han determinado mediante dos geometrías de ensayo diferentes, torsión

doble (DT) y SENB, mostradas en las figuras 1 y 2 respectivamente. Las probetas para estos ensayos se han obtenido a partir de las diferentes planchas por mecanizado, los espesores de las mismas se indican en la tabla 2 y las otras dimensiones en la figura correspondiente.

Todos los ensayos de la Mecánica de Fractura se realizaron en una máquina universal de ensayos a temperatura ambiente y a una velocidad de separación de las mordazas de 1mm/min. Previamente al ensayo las entallas de las probetas se agudizaron con una cuchilla de afeitar.

El ensayo DT nos permite determinar de una forma rápida y fácil los parámetros de la fractura de un material. Esta técnica se encuentra descrita en detalle [7-9] y se puede demostrar que K_{Ic} es independiente de la longitud de la grieta, además para un material elástico que se encuentre en un estado de deformación plana [8]:

$$K_{Ic} = P_c + W_m \left[\frac{3}{W t^3 t_n (1 - \nu) \Psi} \right]^{1/2} \quad (2)$$

donde P_c es la carga crítica para la propagación de la grieta, W_m es el brazo del momento aplicado, ν es el coeficiente de Poisson del material (en nuestro caso $\nu = 0.33$), W y t son la anchura y el espesor de la probeta respectivamente, t_n el espesor de la probeta en el plano de la grieta y Ψ es una corrección geométrica que viene dada por [8]:

$$\Psi(d) = 1 - 0.6302d + 1.2de^{-\pi/d} \quad (3)$$

donde $d = 2t/W$.

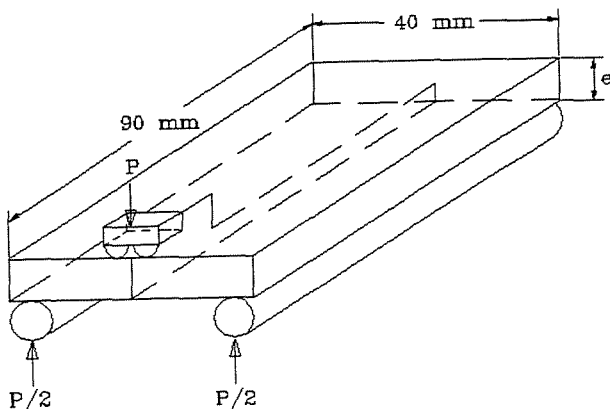


Fig. 1. Geometría del ensayo DT

La entalla longitudinal en las probetas DT se mecanizó a una profundidad de 1.9mm.

Los ensayos SENB se han realizado conforme al protocolo de norma para materiales plásticos propuesto por el Grupo Europeo de Fractura [10].

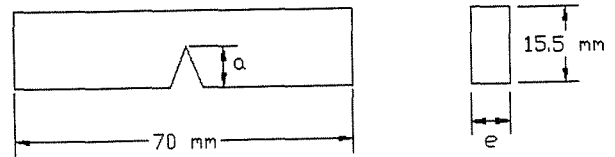


Fig. 2. Geometría SENB

La distancia entre apoyos fue de 50.88mm.

El valor de K_{Ic} en condiciones de deformación plana se calcula a partir de la siguiente relación:

$$K_{Ic} = f \frac{P_c \cdot S}{B \cdot W^{3/2}} \quad (4)$$

donde P_c es el valor de la carga, B y W son las dimensiones de la probeta, S es la distancia entre apoyos (50.88mm) y f un factor geométrico adimensional función de (a/W) .

El valor de G_{Ic} se obtiene mediante la ecuación:

$$G_{Ic} = \frac{U}{B W \phi} \quad (5)$$

donde U es la energía almacenada por la probeta en el instante de la propagación de la grieta y ϕ es un factor geométrico adimensional [10].

Estos ensayos se han realizado con probetas entalladas a diferentes profundidades ($a = 3, 4, 5, 6, 6.6, 7, 7.75, 8$ y 9 mm). De esta forma, las respectivas pendientes de las representaciones de $P_c S / B W^{3/2}$ en función de $1/f$ y de U en función de $B W \phi$ nos proporcionan unos valores de K_{Ic} y G_{Ic} que teóricamente son independientes de la longitud de la entalla.

Los ensayos mecánicos se han realizado a temperatura ambiente y a una velocidad de separación de las mordazas de 1mm/min. La resistencia y el módulo elástico a tracción se han determinado sobre probetas en forma halterio obtenidas por mecanizado de las planchas. Para la determinación del módulo elástico se ha utilizado un extensómetro óptico de largo recorrido. Mediante el ensayo de flexión se calcularon tanto el valor del módulo elástico como el del esfuerzo de la fibra exterior en el momento de la rotura. Se utilizaron probetas prismáticas de dimensiones $70 \times 15.5 \times$ espesor mm, siendo la distancia entre apoyos de 50.88mm.

Las superficies de fractura se examinaron en un microscopio electrónico de barrido, previamente a la observación, las muestras, se metalizaron con una delgada capa de oro para hacer la superficie conductora.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los gráficos de las figuras 3 y 4 muestran la variación de la resistencia a la tracción y a la flexión respectivamente en función de la fracción en volumen de microesferas de vidrio.

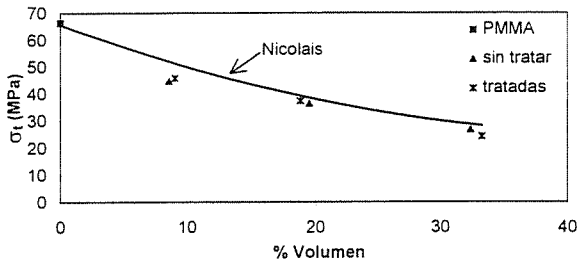


Fig. 3. Resistencia a la tracción versus % volumen.

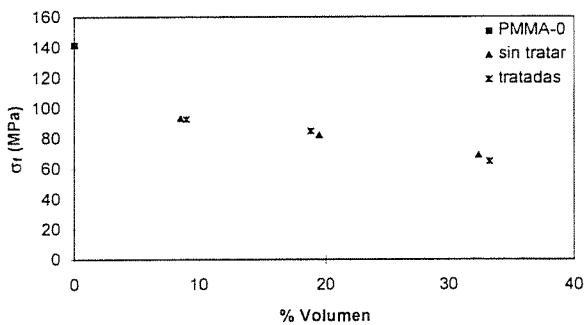


Fig. 4. Resistencia a la flexión versus % volumen

Se observa que a medida que aumenta la fracción en volumen de segunda fase tanto la resistencia a la tracción como a la flexión disminuyen, además, los valores obtenidos con los materiales con tratamiento superficial y sin tratamiento son muy parecidos. Este último hecho parece indicar que el tratamiento ha sido poco efectivo, tal como se podrá demostrar más adelante mediante la observación de las superficies de fractura por MEB.

Varios autores han estudiado la resistencia a la tracción de diferentes composites con partículas rígidas [11-13]. La aproximación que más se ajusta a los resultados obtenidos es la de Nicolais [11]. Este análisis está basado en la hipótesis de que si no hay adhesión entre las partículas y la matriz, la carga es soportada únicamente por la matriz polimérica y por simples consideraciones geométricas derivaron la expresión:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - 1.21 V_p^{2/3}) \quad (6)$$

donde σ_c y σ_m son las resistencias a tracción del composite y de la matriz respectivamente, y V_p es la fracción en volumen de partículas. Esta ecuación representa el límite inferior para la resistencia a la tracción de un material compuesto cargado con partículas. El límite superior, para el caso de adhesión perfecta, se obtiene considerando que la resistencia del

composite es igual a la de la matriz. Tal como se observa en la figura 3 nuestros materiales se ajustan al modelo propuesto por Nicolais.

En la figura 5 se representa el valor del módulo elástico frente a la fracción en volumen de microesferas. Los valores del módulo elástico obtenidos mediante el ensayo de tracción y el de flexión prácticamente coinciden, en el gráfico de la figura 5 se ha representado el valor medio. En este gráfico se indica también la evolución del módulo en base a diferentes modelos teóricos existentes en la literatura.

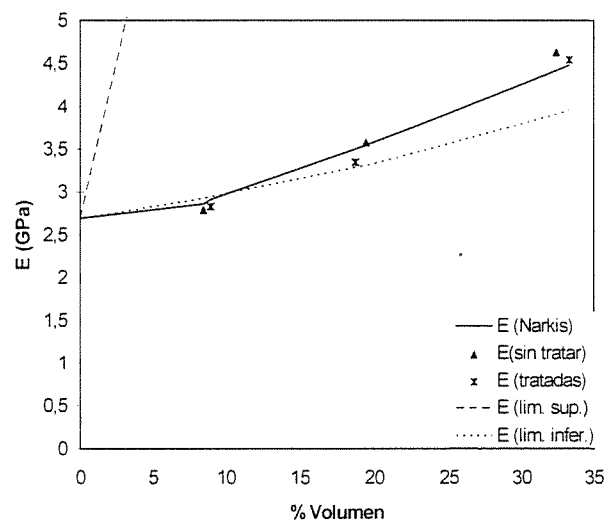


Fig. 5. Módulo elástico versus % volumen.

Los resultados presentados en la figura 5 indican que el valor del módulo elástico aumenta al incrementar la fracción en volumen de partículas de segunda fase, y que los valores obtenidos con los composites de partículas tratadas y sin tratar son muy parecidos.

Los valores experimentales se comparan con dos modelos teóricos simples. En un caso el modelo se basa en suponer que en el composite ambas fases están sometidas a las mismas condiciones de deformación o tensión (isodeformación o isotensión), la aplicación de este modelo nos da el límite superior e inferior entre los que estarán los límites elásticos del composite. Las expresiones resultantes son, para el límite superior:

$$E_c = E_m V_m + E_p V_p \quad (7)$$

y para el límite inferior:

$$E_c = \frac{E_m E_p}{E_p V_m + E_m V_p} \quad (8)$$

donde E_c , E_m y E_p son respectivamente los módulos elásticos del composite, de la matriz y de las

partículas. V_m es la fracción en volumen de matriz y V_p la de partículas. El límite superior, de predicción más optimista, es el modelo de isodeformación mientras que el límite inferior corresponde al de isotensión. Estas aproximaciones tienen una utilidad limitada debido a que los límites que predicen están muy separados. El segundo modelo utiliza una ecuación semiempírica propuesta por Narkis [14]:

$$E_c = \frac{E_m}{K(1 - V_p^{1/3})} \quad (9)$$

donde K es un parámetro empírico independiente de V_p , aparentemente similar a un factor de concentración de tensiones, con valores comprendidos entre 1.4 y 1.7. La aplicación de esta ecuación está limitada a inclusiones esféricas y a concentraciones en volumen de partículas entre 0.1 y 0.5, ambas limitaciones se cumplen para el caso de nuestros composites.

La figura 5 muestra que los resultados experimentales se ajustan bastante bien al modelo de Narkis tomando un valor de $K=1.7$, el ajuste es mejor para porcentajes altos de microesferas.

Tal como se ha indicado, el factor crítico de intensidad de tensión (K_{Ic}) se ha determinado utilizando dos geometrías diferentes. En principio los valores obtenidos con ambos ensayos tienen que ser muy parecidos.

Mediante la geometría DT se puede determinar el tipo de propagación de grieta. Las curvas carga-desplazamiento obtenidas durante el ensayo DT indicaban que tanto el PMMA-0 como todos los composites presentaban una propagación de tipo estable y continua, la carga se iba aumentando hasta que se iniciaba la propagación y se mantenía constante durante el avance de la grieta. No se observaron saltos ni discontinuidades. Las superficies de fractura de estas probetas se examinaron por MEB y se observó que tenían una apariencia lisa y sin zonas deformadas plásticamente, no se apreciaron líneas de paro características de una propagación de tipo discontinua o "stick-slip".

En el gráfico de la figura 7 se muestra la evolución de la tenacidad a la fractura en función del porcentaje en volumen de microesferas de vidrio, indicándose el tipo de ensayo y el tratamiento de las microesferas.

Del gráfico de la figura 7 se aprecia que los valores de K_{Ic} obtenidos con ambas geometrías, para iguales porcentajes en volumen de microesferas, son muy parecidos, tal como cabría esperar. Por otro lado, no se observan diferencias importantes en los valores obtenidos de los composites con microesferas tratadas

y sin tratar, lo cual parece indicar que el tratamiento superficial ha sido poco efectivo.

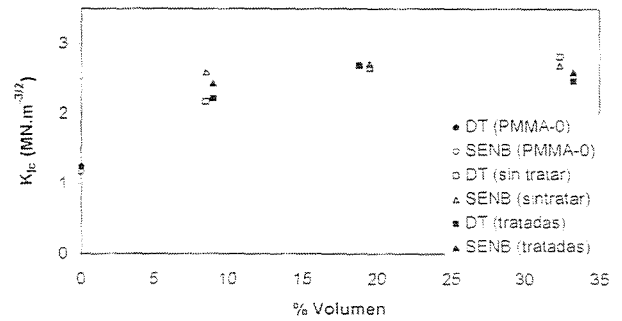


Fig. 7. K_{Ic} versus % en volumen de microesferas.

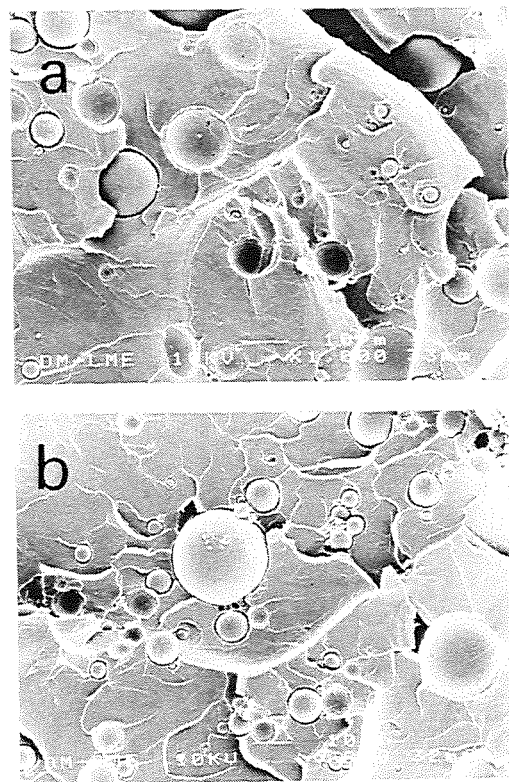


Fig. 8. Micrografías MEB de las superficies de fractura de los materiales:

a) PMMA-100-10

b) PMMA-20-15

Al examinar las superficies de fractura por MEB se observa que en la interfase partícula-matriz no hay adhesión tanto en los materiales tratados como en los sin tratar, (figura 8). Algunas microesferas parece que están algo unidas a la matriz, este hecho puede ser debido a las contracciones durante la polimerización del PMMA y no se puede atribuir al tratamiento superficial puesto que se puede apreciar en ambos tipos de materiales, sin tratar (figura 8-a) y tratados (figura 8-b).

Los resultados indicados en la figura 7 indican que al añadir microesferas de vidrio se mejora la tenacidad a

la fractura del PMMA, sin embargo, parece que no hay una dependencia con el porcentaje de microesferas añadido. Con poca cantidad de partículas se obtiene un aumento del valor de K_{Ic} y no se consigue mejorar el incrementar la proporción de segunda fase. Este resultado coincide con el presentado por otro material compuesto por una matriz termoestable (poliéster insaturado) y microesferas de vidrio, en el caso de que no haber adhesión en la interfase [15].

En la figura 9 se indican los valores de G_{Ic} obtenidos por el ensayo SENB frente al porcentaje en volumen de microesferas.

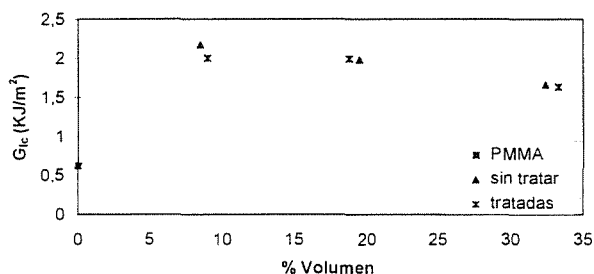


Fig. 9. G_{Ic} versus % volumen.

El valor de G_{Ic} aumenta con la adición de microesferas de vidrio, a medida que el porcentaje de partículas se incrementa G_{Ic} va disminuyendo como consecuencia de que el material tiene un módulo elástico superior.

5. CONCLUSIONES

El tratamiento superficial utilizado no ha producido adhesión entre las microesferas de vidrio y el PMMA, por tanto, los valores de las propiedades mecánicas y de los parámetros de la fractura de los materiales tratados y sin tratar son iguales. Será necesario probar otros agentes de acoplamiento.

En este tipo de material compuesto por una matriz de PMMA y microesferas de vidrio no adheridas a la matriz, al incrementar el porcentaje en volumen de segunda fase, el módulo elástico (E) aumenta siguiendo el modelo de Narkis, mientras que la resistencia a la flexión y a la tracción disminuyen, en este último caso conforme al modelo de Nicolais.

Los valores de K_{Ic} obtenidos mediante las geometrías DT y SENB son prácticamente iguales, dentro del error experimental.

La tenacidad a la fractura del PMMA mejora cuando se modifica mediante la dispersión de microesferas de vidrio. Este incremento de la tenacidad no depende del porcentaje en volumen de partículas.

Tanto el PMMA-0 como los composites presentan un tipo de propagación de grieta estable y continua.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a IRPEN S.A. el haberles suministrado el PMMA utilizado en este trabajo así como la preparación de las planchas de los materiales, y a SOVITEC IBERICA S.A. por facilitarles la microesferas de vidrio.

7. REFERENCIAS

- [1] Molenoy A.C., Kausch H.H., Steiger H.R., J. Mater. Sci., **18**, 208, (1983).
- [2] Heredia A.B., Martínez A.B., Rev. Plást. Mod., **363**, (1986).
- [3] Martínez A.B., Heredia A.B., Rev. Plást. Mod., **366**, (1986).
- [4] Yamini S., Young R.J., J. Mater. Sci., **14**, (1979).
- [5] Molenoy A.C., Kausch H.H., Steiger H.R., J. Mater. Sci., **19**, (1984).
- [6] Kinloch A.J., Young R.J., "Fracture behaviour of polymers", Appl. Sci. Pub., London, (1983).
- [7] Pletka B.J., Fuller Jr E.R. Koepke B.G., ASTM STP 678, 19-37, (1979).
- [8] Biswas D.R., Pujari W.K., J. Am. Cer. Soc., **64**, 98, (1981).
- [9] Heredia A.B., Martínez A.B., Anales Mec. Frac., **3**, 199-206, (1986).
- [10] EGF, "A Linear Elastic Fracture Mechanics Standard for determining K_{Ic} and G_{Ic} for plastics", Testing Protocol, March (1990).
- [11] Nicolais L., Narkis M., Polym. Eng. Sci., **11**, 194, (1971).
- [12] Spanoudakis J., Young R.J., J. Mater. Sci., **19**, 487, (1984).
- [13] Nicolais L., Nicodemo L., Int. J. Polym. Mat., **4**, 229-243, (1974).
- [14] Narkis M., J. Appl. Polym. Sci., **20**, 1597, (1976)
- [15] Heredia A. B., Tesis Doctoral, UPC, (1987).