

## FRACTURA DE COMPUESTOS INYECTADOS POLIPROPILENO-HIDRÓXIDO DE ALUMINIO.

(1) J.I. Velasco, (2) C. Morhain, (2) D. Arencón, (1) A. Gordillo.

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

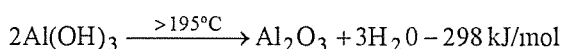
(2) Centro Catalán del Plástico (CCP). Vapor Universitario de Terrassa.  
c/ Colom 114, 08222 Terrassa.

**Resumen.** En este trabajo se analiza la influencia del tamaño de partícula del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sobre el comportamiento a la fractura de compuestos de polipropileno homopolímero cargados con este mineral. Para ello se prepararon dos compuestos con un 40% en peso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de muy diferente tamaño medio de partícula ( $1.6\mu\text{m}$  y  $55\mu\text{m}$  respectivamente). Tras una caracterización mecánica inicial de los compuestos, en base a ensayos de tracción, se estudió su comportamiento a la fractura mediante ensayos de impacto sobre probetas SENB, empleando un péndulo Charpy instrumentado en el impactor y en los apoyos. A partir de los registros de la fuerza frente al tiempo, y mediante el análisis estático, se pudo aplicar la LEFM para obtener los parámetros  $K_{\text{IC}}$  y  $G_{\text{IC}}$  de los compuestos. Los resultados muestran mayor rigidez, resistencia a la tracción y tenacidad a la fractura en el compuesto cargado con el mineral de menor tamaño. La mayor área superficial específica que supone el menor tamaño de partícula parece ser la responsable de las diferencias. La observación de las superficies de fractura por SEM revela que la propagación de grieta en estos compuestos transcurre a través de la matriz, y que el despegue partícula-matriz (debonding) es el principal mecanismo de absorción de energía.

**Abstract.** Fracture behaviour of aluminium hydroxide filled polypropylene was studied considering the effect of particle size. Two compounds were prepared, filled with a 40 % of two grades of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  with very different mean particle size. Mechanical characterisation was realised through tensile tests. Fracture mechanics analysis was carried out on SENB specimens at room temperature and high crosshead speed using an instrumented Charpy equipment. Linear Elastic Fracture Mechanics was applied to determine the fracture parameters,  $K_{\text{IC}}$  and  $G_{\text{IC}}$ , of the compounds. The results show higher stiffness, tensile strength and fracture toughness of the compound filled with the finest grade of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . The higher specific superficial area of the finest  $\text{Al}(\text{OH})_3$  grade seems to be the main responsible of the differences. The observation of the fracture surfaces by scanning electron microscopy shows that the crack propagation takes place through the polymer matrix and the filler debonding is the main energy absorption mechanism.

### 1. INTRODUCCIÓN

El hidróxido de aluminio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , se emplea frecuentemente como carga ignífuga en los materiales plásticos. El  $\text{Al}(\text{OH})_3$  interfiere con el proceso de combustión de la matriz polimérica mediante una reacción endotérmica de descomposición [1]:



La pirólisis del polímero se ve frenada por:

- Absorción de la energía disponible para alimentar la degradación térmica.
- Dilución de la fase gaseosa mediante liberación de vapor de agua.
- Formación de una capa protectora de óxido en la superficie de la fase sólida, limitando el contacto con el calor y el oxígeno.

Sin embargo, para obtener una ignifugación satisfactoria se necesitan porcentajes de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  muy altos (hasta un 65% en peso), lo que origina un deterioro importante de las propiedades mecánicas de la matriz.

En este trabajo, se ha estudiado el comportamiento a la fractura de compuestos de polipropileno homopolímero (PP) cargados con  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , mediante ensayos de impacto, analizándose la influencia que presenta el tamaño medio de partícula de esta carga mineral sobre las características de fractura de los compuestos.

### 2. EXPERIMENTAL

#### Materiales

Se han empleado dos grados de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , suministrados por Martinswerk GmbH (Bergheim, Alemania). Se trata

de dos grados comerciales (OL 104-LE y ON), de alta pureza y muy diferente diámetro medio de partícula (1.6 y 55  $\mu\text{m}$  respectivamente). Las partículas del grado OL tienen una morfología ligeramente laminar (hexagonal) mientras que las del grado ON son globulares, debido a un crecimiento cristalino desordenado.

El polipropileno (PP) empleado como matriz nos fue gentilmente suministrado por Repsol Química S.A. Se trata de un homopolímero con índice de fluidez (MFI) de 5.8 g/10min (230°C/2.160Kg).

La preparación de los compuestos se llevó a cabo mediante una extrusora de doble husillo corrotatoria (Collin) de relación L/D = 25 y de 24 mm de diámetro de tornillo. El proceso se realizó con una velocidad de giro de 80 r.p.m. y el perfil de temperatura seleccionado fue el siguiente: 160-180-185-190-195°C. A la extrusora se le adaptó una boquilla de sección de salida circular de 4 mm de diámetro y el extruido así obtenido fue refrigerado en un baño de agua y granceado para el posterior moldeo de probetas.

De esta manera se han preparado dos compuestos con concentraciones nominales del 40% en peso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  tanto para el grado OL como para el ON. Igualmente se aplicó el mismo proceso de extrusión al PP de referencia para igualar las condiciones de procesado de todos los materiales objeto del estudio, cuyas características iniciales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización inicial de los materiales.

Material	<sup>(1)</sup> Fracción en peso de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (%)	<sup>(2)</sup> Fracción en vol. de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (%)	<sup>(3)</sup> MFI (g/10min)	<sup>(4)</sup> HDT (°C)
PP	0	0	2.19	70
PP-OL	39.8	19.7	1.50	116
PP-ON	39.6	19.3	1.66	114

<sup>(1)</sup> Por medidas de calcinación. <sup>(2)</sup> Por medidas de densidad.

<sup>(3)</sup> 190°C y 2160 g. <sup>(4)</sup> 120 °C/h y 1.8 MPa.

#### Preparación de probetas

Mediante moldeo por inyección, usando una máquina 90/440 (Mateu y Solé) se obtuvieron probetas de tracción (tipo 1 de acuerdo con ASTM D-638) y barras prismáticas de dimensiones 6.35 x 12.7 x 127 mm<sup>3</sup>, las cuales, cortadas por la mitad de su longitud, se emplearon en los ensayos de impacto. La presión nominal de inyección fue de 100 MPa, la temperatura del fundido de 192 °C y no se conectó la refrigeración del molde para disminuir en lo posible las contracciones y la anisotropía de las probetas.

Antes de ser ensayadas, todas las probetas se sometieron a un recocido de 24 horas a 120 °C con el fin de aliviar

las tensiones residuales del moldeo y completar la cristalización.

#### Ensayos

Los ensayos de tracción se realizaron a temperatura ambiente con una máquina universal (Adamel DY-34) dotada de una célula de carga de 10 KN. Para analizar la influencia de la velocidad de deformación sobre las propiedades mecánicas de los compuestos, los ensayos de tracción se llevaron a cabo a cuatro velocidades de desplazamiento distintas: 5, 10, 50 y 100 mm/min. Se obtuvieron las curvas tensión/deformación, para lo cual se usó un extensómetro óptico (Hounsfield 500L). El módulo de Young ( $E$ ) se obtuvo como la pendiente de la región recta inicial de los registros tensión-deformación, y la tensión de cedencia ( $\sigma_y$ ) como el valor del esfuerzo en el máximo de la curva. Se realizó un mínimo de 5 ensayos a cada velocidad.

La caracterización de la fractura se ha realizado mediante ensayos de impacto, a una velocidad inicial de 0.973 m/s, empleando para ello un péndulo Charpy instrumentado en el martillo y en los apoyos, con una distancia ( $S$ ) entre apoyos de 50.8 mm, lo que garantiza una relación  $S/W = 4$ . Las probetas (SENB) de dimensiones  $B \times W \times L = 6.35 \times 12.7 \times 63.5 \text{ mm}^3$ , fueron obtenidas a partir de las barras prismáticas inyectadas. Con el fin de analizar la independencia de los parámetros de la fractura con la profundidad de la grieta inicial ( $a_0$ ), se utilizó para cada material una serie de 13 probetas con diferentes valores de  $a_0$  (de 1 mm a 7 mm de profundidad). Para conseguir estos valores se practicó inicialmente una entalla mediante una entalladora motorizada (Ceast) dotada de una cuchilla en forma de "V" de 45° y 0.25 mm de radio, y posteriormente la punta de esta entalla se agudizó manualmente con una cuchilla de afeitar de unas 10  $\mu\text{m}$  de radio para completar la profundidad inicial ( $a_0$ ) elegida de la pregrieta.

Para obtener el módulo de elasticidad en las mismas condiciones geométricas y de velocidad que los parámetros de la fractura, se realizaron ensayos de rebote empleando las mismas barras prismáticas sin entallar.

#### Caracterización de la fractura

Se aplicó la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM) para determinar la tenacidad a fractura,  $K_{IC}$ , y la energía de fractura,  $G_{IC}$ . Para la geometría SENB [2,3]:

$$K_{IC} = \frac{F_{max} S f}{B W^{3/2}} \quad (1)$$

$$G_{IC} = \frac{U_{max}}{BW\Phi} \quad (2)$$

$F_{max}$  es la fuerza máxima medida en el ensayo,  $U_{max}$  es la energía absorbida durante el impacto hasta el inicio de la fractura y  $f$  y  $\Phi$  son dos factores geométricos adimensionales funciones de  $(a/W)$  [4].

Las respectivas pendientes de las representaciones de  $F_{max}S/BW^{3/2}$  en función de  $1/f$ , y de  $U_{max}$  en función de  $BW\phi$ , nos proporcionan unos valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ , que teóricamente son independiente de  $a_0$ .

Se calcularon los módulos elásticos ( $E^{teo}$ ) de los tres materiales a partir de los  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  obtenidos, aplicando la relación teórica [5] para condiciones de deformación plana:

$$E^{teo} = \frac{K_{IC}^2(1-\nu^2)}{G_{IC}} \quad (3)$$

y se compararon con los obtenidos experimentalmente ( $E^{reb}$ ) a partir de los ensayos de rebote. De esta forma se tiene una estimación de la aplicabilidad de la teoría a estos materiales y de la exactitud de los parámetros obtenidos. Para determinar ( $E^{reb}$ ) se aplicó la relación de flexibilidad para una probeta prismática:

$$E^{reb} = \frac{S^3}{4BW^3} \left[ \frac{F}{d} \right] \quad (4)$$

donde  $[F/d]$  representa la pendiente inicial del registro fuerza-desplazamiento, obtenido mediante rebote a la velocidad inicial de 0.973 m/s.

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**

Características mecánicas

Se presentan en la Fig. 1 los registros tensión-deformación obtenidos por tracción a 10 mm/min para los tres materiales. De su observación se infiere que la presencia de  $Al(OH)_3$  en el polipropileno 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 ( $\sigma_y$ ) y del alargamiento ( $\epsilon$ ), tanto hasta cedencia como hasta rotura.

La disminución de  $\sigma_y$  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 que soporta la tracción y con ella, la tensión de cedencia del material compuesto. Por otra parte, la menor resistencia a la cedencia del compuesto PP-ON respecto al PP-OL debe provenir de su mayor dificultad de dispersión dentro del PP, por el efecto del tamaño de partícula.

La deformación plástica de la matriz se ve restringida por la fricción de las partículas dispersadas en ella, lo que se traduce en una reducción del alargamiento. Como se observa en la figura, el grado de  $Al(OH)_3$  de partícula gruesa (ON) provoca una mayor restricción de la deformación del PP.

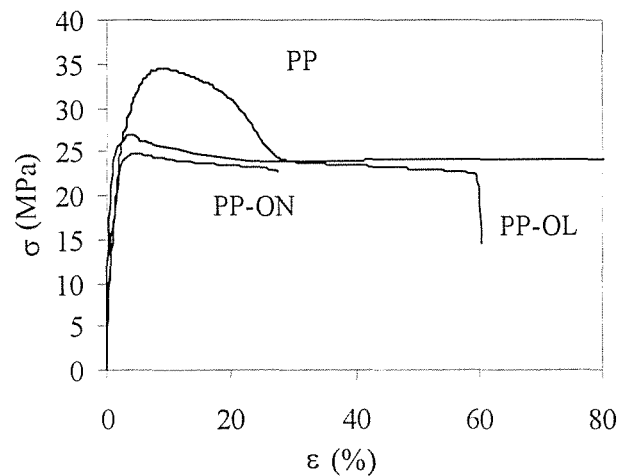


Fig. 1. Tracción. Curvas tensión-deformación a 10 mm/min.

Los valores del módulo de Young ( $E$ ) de ambos compuestos se han comparado con los valores que predicen los principales modelos teóricos y semi-empíricos encontrados en la literatura. Como puede apreciarse en la Fig. 2, los valores experimentales encontrados se sitúan entre los del modelo de Kerner-Nielsen [6] para partículas esféricas,

$$E_c = E_m \left( \frac{1 + ABV_p}{1 - BV_p} \right) \quad (5)$$

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

y los de la aproximación derivada por Tsai [7] para compuestos con distribución plana aleatoria de fibra,

$$E_c = \frac{3}{8} E_{//} + \frac{5}{8} E_{\perp} \quad (6)$$

empleando como  $E_{//}$  la formula de Halpin [8] para fibra corta unidireccional

$$E_{//} = E_m \frac{1 + ABV_p}{1 - BV_p} \quad (7)$$

siendo  $A=2D/e$  con  $D$  el diámetro medio de partícula y  $e$  el espesor.

y como  $E_{\perp}$  la formula de Kerner-Nieslen.

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 ( $\nu_m$ ) se ha tomado igual a 0.42 [9], el módulo elástico de las partículas ( $E_p$ ) igual a 75 GPa [10] y la relación  $2D/e$  igual a 10.

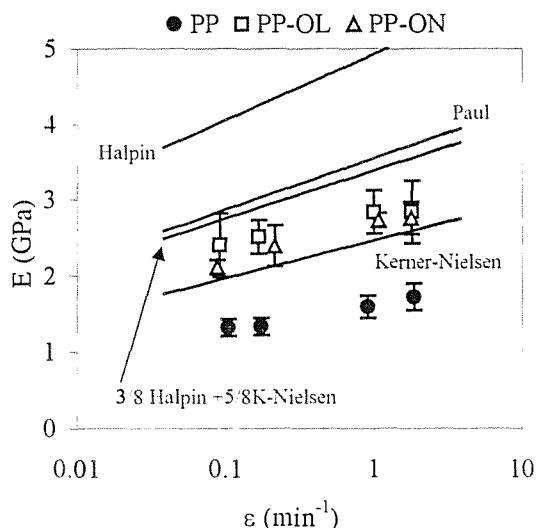


Fig. 2. Valores experimentales de  $E$  y modelos teóricos y semiempíricos.

Puede observarse que los valores de  $E$  para el compuesto PP-OL son ligeramente mayores que los del compuesto PP-ON, probablemente debido a la mayor esbelteza de las partículas de OL-104; y por lo tanto, sus valores del módulo están más cercanos a los de la aproximación de Tsai, mientras que los del PP-ON están más próximos a los del modelo de Kerner-Nielsen.

El modelo de Paul [11], derivado para inclusiones cúbicas, también se aproxima ligeramente a los valores experimentales.

$$E_c = E_m \frac{1 + (m-1)V_p^{2/3}}{1 + (m-1)(V_p^{2/3} - V_p)} \quad (8)$$

con  $m=E_p/E_m$

Por otra parte, y debido al carácter viscoelástico del PP, los valores del módulo de Young aumentan con la velocidad de deformación.

De la misma manera que los módulos, se han comparado los valores de la tensión de cedencia obtenidos ( $\sigma_y$ ) con los que predicen los modelos. Las cargas empleadas no llevan ningún tratamiento superficial que promueva su adhesión con la matriz. Por lo tanto es aplicable el modelo simple para la resistencia de un material compuesto en el que solamente actúa la matriz [12]:

$$\sigma_{yc} = (1 - V_p) \sigma_{ym} \quad (9)$$

También se ha valorado la aplicabilidad del modelo semiempírico de Nicolais y Narkis [13],

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} (1 - 1.2V_p^{2/3}) \quad (10)$$

y el modelo de Jancar [14]:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} (1 - I_p^{2/3}) \quad (11)$$

En la Fig. 3, se puede observar que el compuesto cargado con el grado más fino (OL) presenta una buena concordancia con el modelo teórico mientras el compuesto cargado con ON se sitúa entre éste y el sugerido por Jancar.

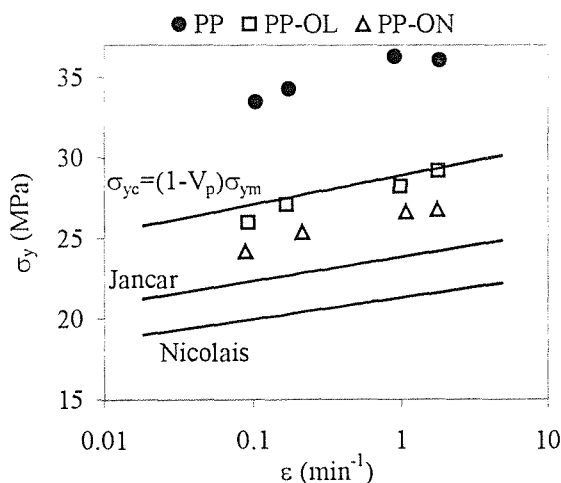


Fig. 3. Valores experimentales de la tensión de cedencia y modelos empíricos. La desviación estándar no superó el 1% en ningún caso.

Caracterización de la fractura

El péndulo empleado en los ensayos de impacto está instrumentado en la cabeza del martillo (impactor) y en los dos apoyos, con lo que se registran 3 curvas de la fuerza frente al tiempo. Un ejemplo de estos registros se presenta en la Fig. 4.

A la vista de su linealidad, se puede justificar la aplicación de la LEFM para caracterizar la fractura de estos materiales.

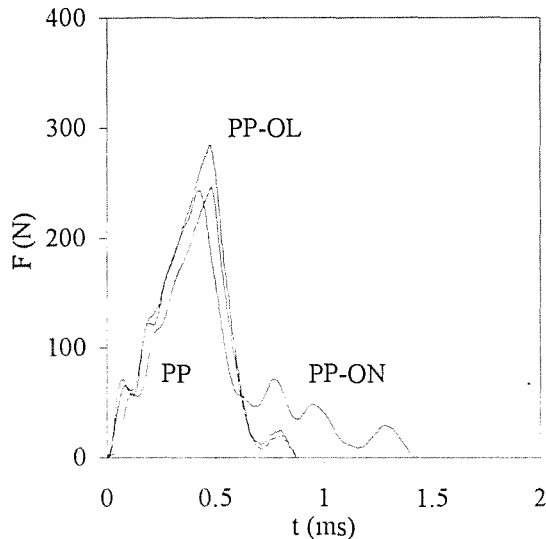


Fig. 4. Impacto. Curvas fuerza-tiempo registradas por un apoyo ( $a_0=4$  mm).

$K_{IC}$  y  $G_{IC}$  se han obtenido, respectivamente, como la media de los pendientes de los 3 gráficos (impactor y apoyos) de linearización de la fuerza y energía frente a  $a_0$  (Fig. 5).

En la Tabla 2 se presentan los resultados.

Tabla 2. Parámetros de la fractura.

	PP	PP-OL	PP-ON
$K_{IC}$ (MPam <sup>1/2</sup> )	2.36	2.43	2.22
$G_{IC}$ (kJ/m <sup>2</sup> )	2.40	2.07	1.82

Apenas se han observado diferencias de tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) entre el PP y los compuestos con  $Al(OH)_3$ , especialmente con el PP-OL, pero sí en la energía de fractura ( $G_{IC}$ ), debido a la mayor rigidez de los compuestos cargados, lo cual hace disminuir la energía de fractura de acuerdo con la expresión teórica (ec. 3). Esta disminución se muestra más acusada en el compuesto con mayor tamaño de partícula (PP-ON).

Una forma de verificar la aplicabilidad de la LEFM a estos materiales es comparar los valores del módulo elástico ( $E^{teo}$ ) que se obtienen a partir de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  (ec.3) con los obtenidos experimentalmente a la misma velocidad por la técnica del rebote ( $E^{reb}$ ). Estos valores se muestran en la Tabla 3, y se puede apreciar una buena concordancia entre ambos, lo que se considera como una prueba de exactitud en los resultados y de idoneidad de la teoría aplicada.

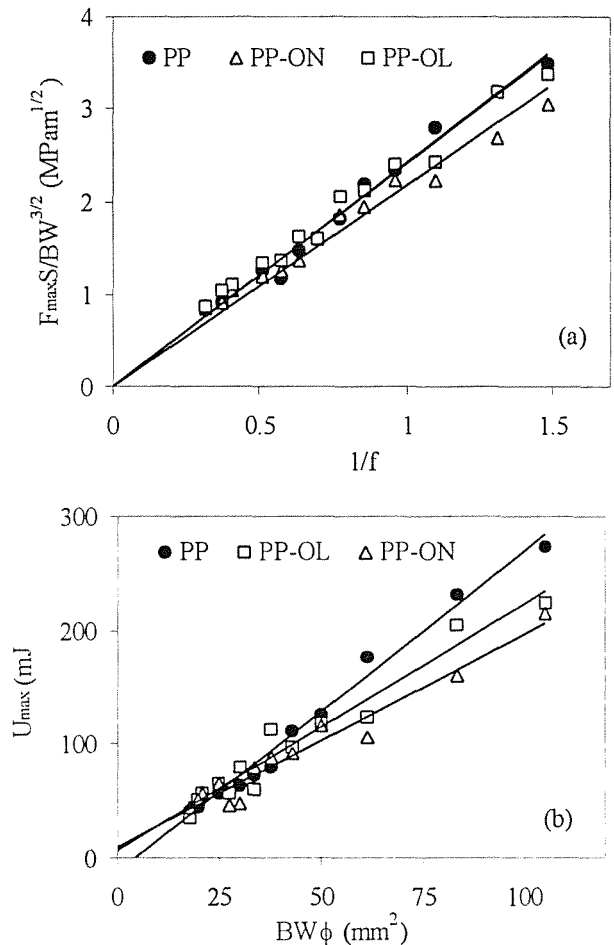


Fig. 5. Linearización de puntos registrados por el impactor, de a) fuerza y b) energía.

Tabla 3. Módulos elásticos a alta velocidad (0.973 m/s).

Material	$\nu$	$E^{teo}$ (GPa)	$E^{reb}$ (GPa)
PP	0.42	1.92	2.09
PP-OL	0.38*	2.44	2.51
PP-ON	0.38*	2.31	2.33

\* Para los compuestos,  $\nu$  se ha determinado mediante la ley de mezclas, utilizando  $\nu_p=0.22$  y  $\nu_m=0.42$  [9].

El menor tamaño de partícula del grado OL-104 supone una mayor área superficial específica, y por tanto una mayor área de transmisión de esfuerzos entre la partícula y la matriz. Esto contribuye, como ya se indicó en los resultados de tracción, a incrementar el módulo elástico y la resistencia respecto al PP-ON. Asimismo, este hecho favorece la contribución del despegue (*debonding*) como mecanismo de absorción de energía durante la fractura, y por tanto contribuye a incrementar el valor de  $G_{IC}$  respecto al compuesto PP-ON.

En las micrografías de la Fig. 6, se puede observar que la deformación de la matriz a nivel de la interfase es

mayor en el caso del compuesto cargado con el grado de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  más fino.

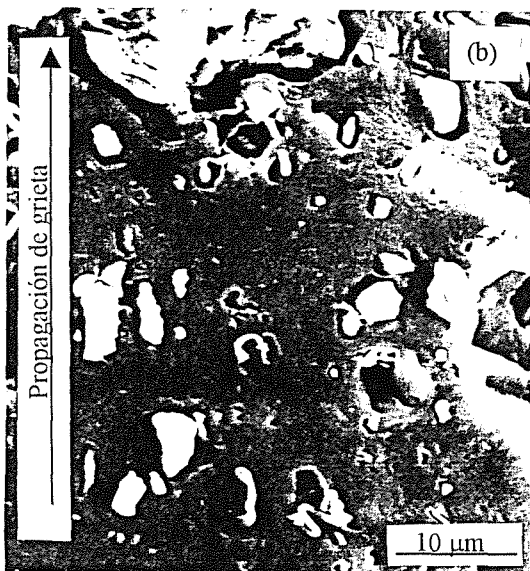
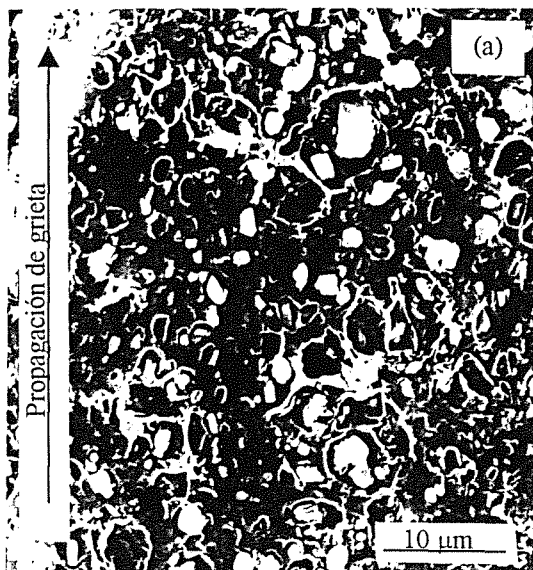


Fig. 6. Superficie de fractura para (a) PP-OL y (b) PP-ON ( $\times 1400$ ).

#### 4. CONCLUSIONES

- La incorporación de hidróxido de aluminio al PP origina un aumento de la rigidez y una reducción de la resistencia a la tracción.
- La tenacidad a la fractura se ve poco afectada por la presencia de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , mientras la energía de fractura se ve reducida considerablemente.

- El tamaño promedio de las partículas influye directamente sobre las propiedades del compuesto. Un tamaño de partícula menor proporciona una mayor rigidez, resistencia, energía de fractura y tenacidad a la fractura.

#### 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] Troitzsch J., "International Plastics Flammability Handbook", 2ª edición, Hanser Publishers, Munich, 1990.
- [2] Williams J.G., Adv. Polym. Sci., 27, 67-120, 1978.
- [3] Plati E. y Williams J.G., Polym. Eng. Sci., 15, 470, 1975.
- [4] Kinloch A.J., Kodakian G.A. y Jamarani M.B., J. Mat. Sci., 22, 4111-4120, 1987.
- [5] Kinloch A.J. y Young R.J., Fracture Behaviour of Polymers, Elsevier, London, p. 79, 1983.
- [6] Lewis T.B. y Nielsen L.E., J. Appl. Polym. Sci., 14, 1449, 1970.
- [7] Tsai S.W. y Pagano N.J., "Composites Materials Workshop", Technomic, CT, p.233, 1968.
- [8] Halpin J.C., J. Comp. Mater., 3, p. 732-734, 1969.
- [9] Vollenberg P.H.T. y Heikens D., Polymer, 30, 1656-1662, 1989.
- [10] Liauw C.M., Lees G.C., Hurst S.J., Northon R.N., Dobson D.C., Plast. Rubb. Comp. Proc. Appl., 24, 249-260 (1995).
- [11] Paul B., Trans. Met. Soc. AIME, 36, 218, 1960.
- [12] Mascia L., "Los efectos de los aditivos en los plásticos", Index, Madrid (1974) p. 110.
- [13] Nicolais L. y Narkis M., Polym. Eng. Sci., 11, 194, 1971.
- [14] Jancar J., DiAnselmo A., DiBenedetto A.T. y Kucera J., Polymer, 34, 1684-1694, 1993.