

SOBRE LA INFLUENCIA DE LA ADHESIÓN INTERFACIAL EN LA TENACIDAD A LA FRACTURA DE POLIPROPILENO CON CARGA MINERAL

D. Arencón, M. Ardanuy, A. Gordillo, J. I. Velasco*

Centro Catalán del Plástico. Universitat Politècnica de Catalunya
Colom 114, 08222 Terrassa (Spain).

(*) jose.ignacio.velasco@upc.es

Resumen. Se ha estudiado el comportamiento a fractura de una serie de compuestos de PP y PP/PET con microesferas de vidrio con diferencias en el grado de adhesión interfacial entre la matriz y la carga, mediante ensayos de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal y de integral J. Por un lado, sólo en los compuestos con un grado de adhesión medio o elevado se apreció una fractura frágil a baja velocidad de deformación, mientras que a velocidad de impacto (0.5 m/s) todos los compuestos mostraron una fractura frágil. Los resultados muestran que los compuestos con pequeñas cantidades de un copolímero de injerto polipropileno-anhídrido maleico) y microesferas de vidrio tratadas con aminosilanos presentan los mayores valores de tenacidad a fractura. Por otro lado, en los compuestos con adhesión interfacial pobre, los valores críticos de integral J disminuyeron con la presencia de PET.

Abstract. Fracture behavior of a series of glass bead filled PP and PP/PET compounds with different adhesion degrees between matrix and filler has been studied, through Linear-Elastic Fracture Mechanics and J-integral concept. By one hand, brittle fracture was observed at low strain rate in composites with medium and high adhesion degree, whereas at impact speed (0.5 m/s) all the samples failed in a brittle manner. Results showed that composites containing glass beads treated with aminosilane and small amounts of poly (propylene-co-maleic anhydride) showed the higher values of fracture toughness. By other hand, in composites with low adhesion degree between matrix and filler, J critical values diminished with the presence of PET.

1. INTRODUCCIÓN

El comportamiento a fractura de materiales compuestos de polipropileno ha sido extensamente estudiado, encontrándose que los valores de la tenacidad a fractura son muy dependientes de la morfología, tamaño, energía superficial y concentración en volumen de partículas entre otros factores [1-2].

Si se emplean cargas no tratadas superficialmente, el incremento de su concentración en el compuesto conduce a un descenso de la resistencia al impacto [3], y de los valores de la tenacidad a fractura [4]. Liang et al. [5] encontró una transición frágil-dúctil localizada en el 10% en volumen. En nuestros trabajos previos [6] hemos podido observar que la tenacidad a fractura no se ve alterada en un rango de composición del 3-26 % en peso, aunque por encima de esta última concentración la tenacidad a fractura se incrementaba con el contenido de carga. El despegue de partículas parece ser el principal mecanismo de disipación de energía en estos compuestos [7].

En microesferas de vidrio tratadas superficialmente, Davies [8] reporta que la aplicación del silano Z-6032 conduce a una caída de la resistencia al impacto Izod, mientras que Liang [5] encuentra que el tratamiento con el silano CP-03 no comporta diferencias significativas en los valores de la energía de fractura.

En este trabajo se emplean conceptos de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM) y de la integral J para caracterizar el comportamiento a fractura de una

serie de compuestos de PP y PP/PET con microesferas de vidrio, que poseen diferentes grados de ductilidad. En un trabajo previo [10], se comprobó que en estos compuestos existía una fuerte dependencia de la rigidez, resistencia a la tracción y alargamiento a rotura con respecto al grado de adhesión interfacial entre la matriz y la carga mineral.

2. MATERIALES, COMPOSICIÓN Y PROBETAS

El polipropileno (PP) usado para este estudio (Isplen PP050) fue suministrado por Repsol Química, S. A., siendo un grado homopolímero isotáctico con un índice de fluidez (230 °C, 2. 16 kg) de 5.0 dg/min. Las microesferas de vidrio de tamaño medio de partícula de 20 µm fueron facilitadas por Sovitec Ibérica, S.A. Como agentes compatibilizantes se empleó por un lado un grado de polietilentereftalato (PET) copolímero (Extrupet EW36) desarrollado por Catalana de Polimers, S.A., con una viscosidad intrínseca de 0.8 dl/g; por otro lado se utilizó un copolímero de injerto polipropileno-anhídrido maleico (MAPP), suministrado por Eastman (Epolene G-3003).

Para el tratamiento superficial de las microesferas de vidrio se emplearon 4 agentes de acoplamiento tipo silano: N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxi silano (Z6020) y N-(2-(vinilbencilamino)-etil)-3-aminopropil trimetoxi silano (Z-6032), suministrados por Dow Corning y el 3-mercaptopropil trimetoxi silano (A-189), suministrado por Witco. Con el fin de cubrir homogéneamente la superficie de las microesferas de vidrio con el silano se siguió el siguiente procedimiento:

se preparó una solución que contenía 30 ml de silano, 250 ml de metanol, 60 ml de agua destilada y 5 ml de ácido acético por cada 1.5 kg de microesferas de vidrio. Esta disolución se agitó durante 20 minutos para asegurar la hidrólisis de los grupos alcoxí del silano. Dicha disolución se transfirió en un matraz y a continuación se añadieron las microesferas de vidrio gradualmente, a la vez que se continuaba agitando la mezcla. La pasta formada fue entonces calentada a 40 °C para evaporar el disolvente, manteniendo la agitación hasta que la viscosidad fue lo suficientemente baja. El exceso de silano sin reaccionar fue lavado posteriormente con metanol.

Se prepararon compuestos (Tabla 1) que contenían un 50% en peso de microesferas de vidrio con y sin tratamiento superficial y con 4 tipos de composiciones de la matriz. Se empleó una extrusora corrotatoria de doble husillo (Collin ZK-35) con un tornillo de 25 mm de longitud y una relación L/D=36. En aquellos compuestos con presencia de PET, éste fue previamente secado en un deshumidificador (Piovan DSN6500HE) por un mínimo de 4 h a 160 °C, con aire de punto de rocío de -40 °C. El perfil de temperaturas de extrusión fue 150-250-250-250-250-250 °C, fijándose la velocidad de giro de los husillos en 120 rpm. El proceso se llevó a cabo bajo atmósfera inerte y se utilizó un sistema de desgasificación por bomba de vacío. Se adaptó una boquilla de sección circular de 3 mm de diámetro y el extruido fue enfriado en un baño de agua y posteriormente pelletizado.

Del material extruido se obtuvieron mediante moldeado por inyección probetas prismáticas de dimensiones nominales 78 x 18 x 9 mm³. Mediante una entalladora monitorizada se insertó una entalla en forma de V en el centro de cada probeta. Estas entallas se agudizaron con una cuchilla de afeitar.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Ensayos de la LEFM

Los ensayos de la LEFM [10] se llevaron a cabo a temperatura ambiente sobre las probetas SENB, con una separación entre apoyos de 72 mm, a dos velocidades de deformación. En primer lugar, los ensayos se realizaron a 1 mm/min en una máquina universal de ensayos (Galdabini Sun 2500). Las probetas SENB tenían diferentes profundidades de entalla (a_0) comprendidas entre 8.4 y 9.0 mm. En segundo lugar, los ensayos se realizaron a 0.5 m/s en un péndulo de impacto instrumentado (Ceast). La independencia de los parámetros de fractura con la profundidad de entalla suscitó que los ensayos de impacto se realizasen con un valor de $a_0=9.0$ mm.

3.2. Ensayos de integral J

Los ensayos de integral J se llevaron a cabo a temperatura ambiente sobre las probetas SENB, en una máquina de ensayos (Galdabini Sun 2500) a velocidad de desplazamiento de mordazas de 1 mm/min. La construcción de la curva de resistencia se realizó utilizando el método de múltiple probeta, en el que una serie de probetas con $a_0=10.0$ mm se solicitaron hasta diferentes deflexiones que resultan niveles de crecimiento de grieta (Δa), determinándose el valor de J crítico ($J_{0,2}$) a partir del protocolo de la ESIS [11].

3.3. Fractografía

Las superficies de fractura se examinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) para investigar aspectos morfológicos asociados con los procesos de deformación y fractura. Las muestras se cubrieron con una capa de oro para mejorar su conductividad.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal

De las curvas fuerza-desplazamiento registradas a 1 mm/min, se infiere que la fractura de los compuestos con un grado de adhesión medio o alto fue frágil [12], mientras que la de los compuestos con una pobre adhesión interfacial fue dúctil. Los requerimientos de linealidad establecidos por la LEFM se satisfacen cuando $P_{max}/P_{5\%} < 1.1$, es decir, se acepta un 10 % de no linealidad (Fig. 1). A partir de este criterio (Tabla 1), solo seis compuestos satisficieron los requisitos de la LEFM a 1 mm/min, siendo aquellos con una fuerte adhesión interfacial entre el PP y el vidrio. No obstante, las observaciones por SEM han revelado que la fractura tiene lugar con una cierta deformación plástica del polímero (Fig. 2), siendo más marcada en los compuestos con un grado de adhesión medio. Los valores experimentales de $P_{5\%}$ y $U_{5\%}$ se linealizaron de acuerdo a la LEFM (Fig. 3), obteniéndose los valores de K_C y G_C que se recogen en la Tabla 1.

En los compuestos sin PET sólo se consiguió una elevada linealidad fuerza-desplazamiento en presencia de MAPP y con microesferas de vidrio tratadas con aminosilanos (Z-6020 y Z-6032). Por su parte, en los compuestos con PET, si bien también fue necesaria la incorporación de MAPP para satisfacer los requisitos de la LEFM, éstos se cumplían independientemente del tratamiento superficial del vidrio. Este diferente comportamiento se explica en base al encapsulamiento de las microesferas de vidrio por parte del PET.

Se observan dos niveles de tenacidad a fractura. Por un lado, los compuestos con aminosilanos mostraron valores de K_C comprendidos entre 2.2 y 2.4 MPa m^{1/2}, y por otro lado en los restantes compuestos se obtuvieron valores de K_C cercanos a 1.7 MPa m^{1/2}.

Tabla 1. Análisis Elástico-Lineal.

| Compuesto | Baja velocidad de deformación | | | | Velocidad de impacto | | | |
|-----------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | $P_{max}/P_{5\%}$ | K_C (MPa m ^{1/2}) | G_C (kJ/m ²) | $2.5K_C^2/\sigma_y^2$ (mm) | $P_{max}/P_{5\%}$ | K_C (MPa m ^{1/2}) | G_C (kJ/m ²) | $2.5K_C^2/\sigma_y^2$ (mm) |
| A1 | >1.1 | — | — | — | <1.1 | 2.5 (0.2) | 1.9 (0.3) | 26.7 |
| A3 | >1.1 | — | — | — | <1.1 | 2.5 (0.1) | 2.1 (0.3) | 29.2 |
| A4 | >1.1 | — | — | — | <1.1 | 2.4 (0.2) | 1.3 (0.3) | 22.7 |
| A5 | >1.1 | — | — | — | <1.1 | 2.4 (0.1) | 1.1 (0.1) | 14.6 |
| B1 | >1.1 | — | — | — | <1.1 | 2.6 (0.1) | 1.5 (0.3) | 13.5 |
| B3 | >1.1 | — | — | — | <1.1 | 2.2 (0.1) | 1.0 (0.1) | 15.0 |
| B4 | <1.1 | 2.2 (0.1) | 1.4 (0.1) | 8.8 | <1.1 | 2.8 (0.2) | 1.6 (0.3) | 10.7 |
| B5 | <1.1 | 2.4 (0.1) | 1.8 (0.2) | 10.5 | <1.1 | 2.9 (0.2) | 2.1 (0.2) | 11.6 |
| C1 | >1.1 | — | — | — | <1.1 | 2.4 (0.1) | 1.3 (0.1) | 27.7 |
| C3 | >1.1 | — | — | — | <1.1 | 2.3 (0.1) | 1.3 (0.2) | 28.8 |
| C4 | >1.1 | — | — | — | <1.1 | 2.5 (0.1) | 1.6 (0.1) | 31.7 |
| C5 | >1.1 | — | — | — | <1.1 | 2.3 (0.1) | 1.0 (0.2) | 21.1 |
| D1 | <1.1 | 1.7 (0.1) | 0.9 (0.1) | 6.5 | <1.1 | 2.3 (0.2) | 1.0 (0.1) | 7.3 |
| D3 | <1.1 | 1.7 (0.1) | 0.9 (0.1) | 6.8 | <1.1 | 2.1 (0.1) | 0.9 (0.1) | 6.7 |
| D4 | <1.1 | 2.2 (0.1) | 1.2 (0.1) | 8.9 | <1.1 | 2.8 (0.2) | 1.8 (0.1) | 9.8 |
| D5 | <1.1 | 2.3 (0.1) | 1.5 (0.1) | 10.0 | <1.1 | 3.1 (0.1) | 2.2 (0.1) | 13.6 |

Matrices. A: PP (100); B: PP/MAPP (97/3); C: PP/PET (95/5); PP/MAPP/PET (92/3/5). Entre paréntesis aparecen las proporciones en peso. Tratamientos superficiales de las microesferas de vidrio: 1: no tratadas; 3: A-189; 4: Z-6020; 5: Z-6032.

Se puede apreciar la misma tendencia para los valores de la energía de fractura. El criterio de tamaño para estado tensional de deformación plana [10] parece no satisfacerse en dos de los compuestos.

Como característica general a todos los compuestos, estos mostraron una fractura frágil cuando fueron solicitados a velocidad de impacto, no observándose plasticidad en la superficie de fractura. Dependiendo del grado de adhesión interfacial se apreciaron patrones de fractura adhesiva (baja adhesión interfacial) y de fractura cohesiva (alta adhesión interfacial). En la Figura 4 se muestran ejemplos de las curvas F-d registradas en los ensayos de impacto. A pesar de la presencia de efectos dinámicos, todos los compuestos parecieron satisfacer el criterio de linealidad ($P_{max}/P_{5\%} < 1.1$). Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Se apreciaron también dos niveles de tenacidad a fractura. Por un lado, valores de K_C comprendidos entre 2.8 y 3.1 MPa m^{1/2} mostrados por los compuestos con vidrio tratado con aminosilanos (Z-6020 and Z-6032), y

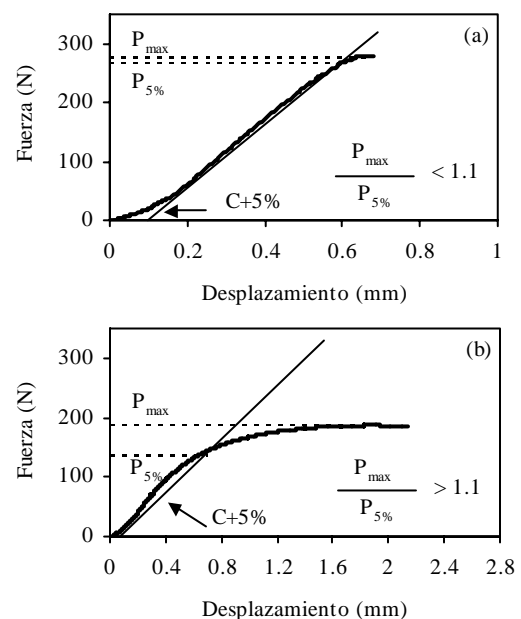


Fig. 1. Curvas F-d para los compuestos (a) D4 y (b) A1

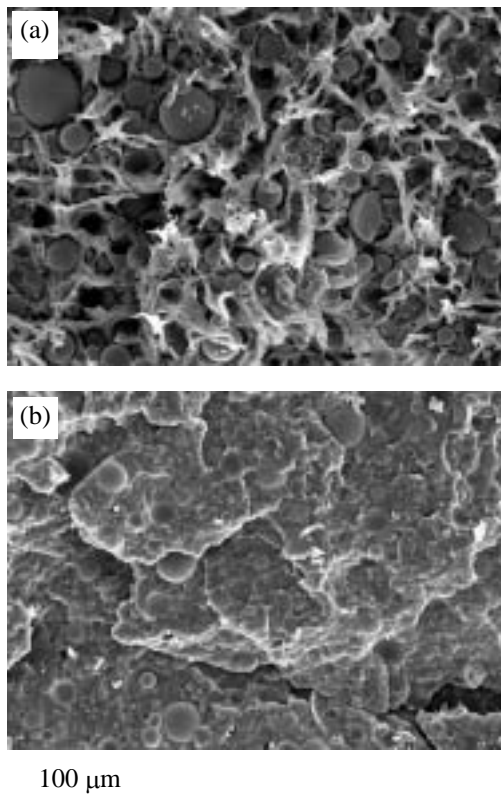


Fig. 2. Micrografías SEM (a) 1 mm/min, compuesto B3; (b) 0.5 m/s, compuesto D4.

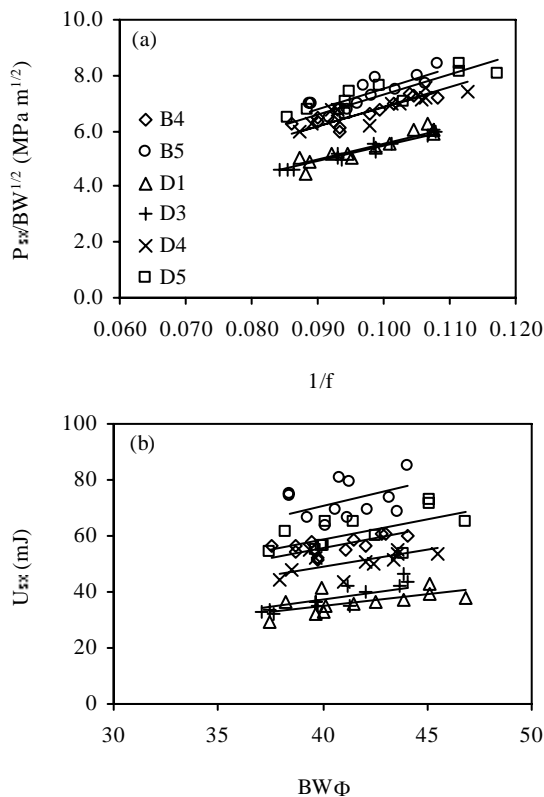


Fig. 3. Linealización de $P_{5\%}$ y $U_{5\%}$ para la obtención de los parámetros K_C y G_C .

por otro lado, valores de K_C comprendidos entre 2.3-2.5 $MPa m^{1/2}$ en el resto de compuestos. Una mayor adhesión comporta en este caso una mayor tenacidad a fractura. Esta subdivisión también se aprecia en los valores de la energía de fractura, aunque dos compuestos con un grado de adhesión interfacial baja (A1 y A3) mostraron valores similares, debido a la dependencia de este parámetro del balance entre fuerza y desplazamiento. El criterio de tamaño para un estado de deformación plana no se cumplió en la mayoría de casos. No obstante, hemos tomado estos parámetros de fractura como comparativos para una velocidad de impacto.

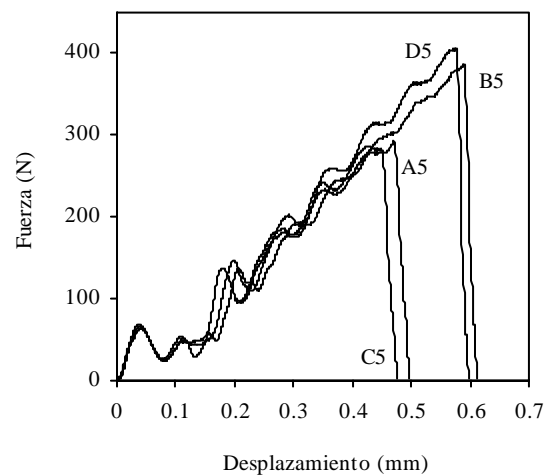


Fig. 4. Curvas F-d a impacto de los compuestos con vidrio tratado con el silano Z-6032.

4.2. Integral J

El análisis de la fractura basado en los valores de integral J se llevó a cabo en aquellos materiales que mostraron una fractura dúctil a 1 mm/min. Las construcción de las curvas J-R se muestra en la Figura 5, utilizando un ajuste potencial, tal y como propone el protocolo de la ESIS. Los valores numéricos del análisis se recogen en la Tabla 2.

Ha sido reportado que el polipropileno homopolímero posee un comportamiento a fractura caracterizado por una inestabilidad dúctil, que tiene lugar a partir de un valor de espesor de aproximadamente 1 mm [12]. Es por ello, que la curva J-R para este material no pudo ser construida, y sólo puede hacerse una estimación del valor crítico de integral J (i.e. $J_{IC}=6.57 kJ/m^2$ [13]). La incorporación de microesferas de vidrio en el polipropileno homopolímero normalmente elimina esta inestabilidad dúctil, comportando que la fractura del polímero se propague de una manera estable [13]. En este sentido, los compuestos de PP y PP/PET con vidrio pobremente adherido mostraron una propagación estable de grieta a 1 mm/min., por lo que las curvas J-R pudieron ser construidas para estos compuestos.

Tabla 2. Resultados del análisis basado en integral J.

| Compuesto | Ajuste J-Δa | J _{0.2} (kJ/m ²) | 25J _{0.2} /σ _y (mm) | T _M |
|-----------|---------------------------|---------------------------------------|---|----------------|
| A1 | J=14.45Δa ^{0.62} | 5.3 | 7.2 | 176.8 |
| A3 | J=15.48Δa ^{0.68} | 5.2 | 7.6 | 224.0 |
| A4 | J=5.86Δa ^{0.41} | 3.0 | 3.9 | 54.3 |
| C1 | J=5.68Δa ^{0.84} | 1.5 | 2.2 | 79.3 |
| C3 | J=6.03Δa ^{0.84} | 1.5 | 2.4 | 80.1 |
| C4 | J=8.01Δa ^{0.85} | 2.0 | 3.1 | 102.7 |

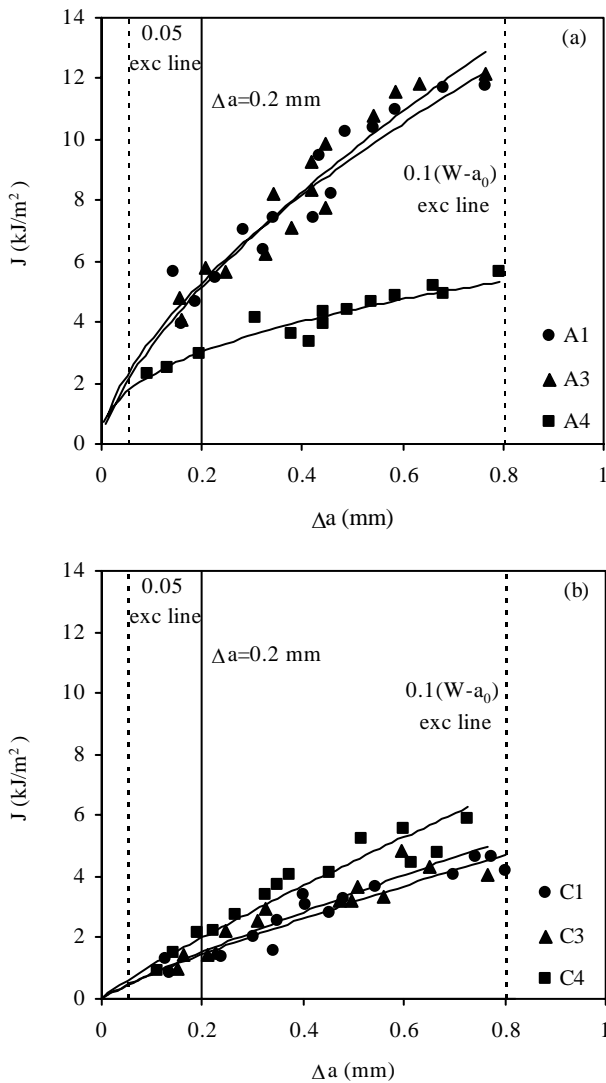


Fig. 5. Curvas potenciales J-Δa de los compuestos de (a) PP y (b) PP/PET.

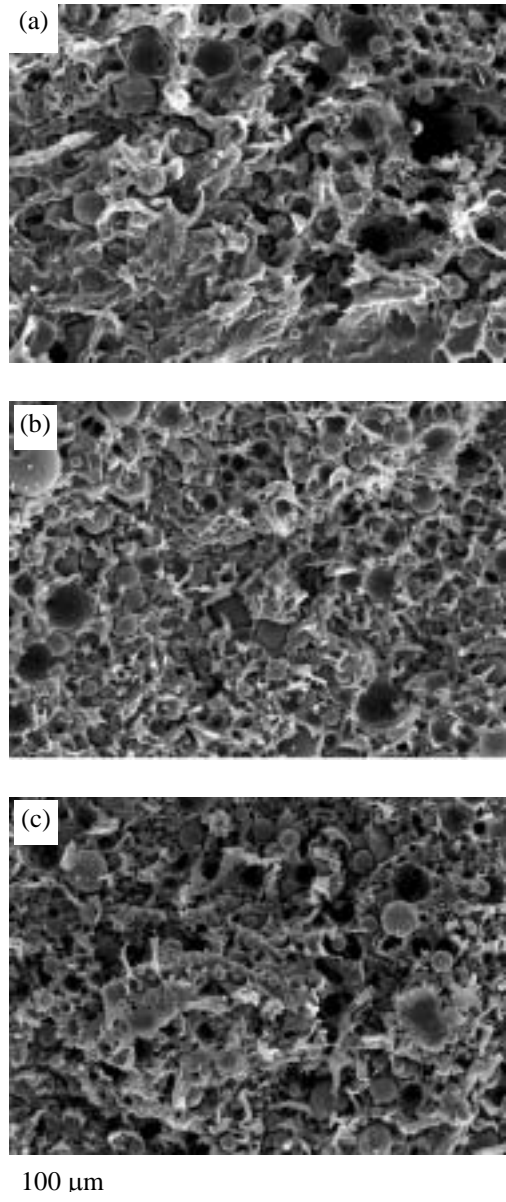


Fig. 6. Micrografías SEM de los compuestos (a) A1, (b) A4, (c) C1. Velocidad = 1 mm/min.

En los compuestos de PP, el tratamiento superficial del vidrio con un aminosilano redujo (Tabla 2) la resistencia a fractura ($J_{0.2}=3 \text{ kJ/m}^2$) si se compara con los compuestos con vidrio no tratado y tratado con el mercaptosilano ($J_{0.2}=5 \text{ kJ/m}^2$). Este efecto podría estar relacionado con un ligero incremento de la adhesión interfacial promovido por el aminosilano. Por otro lado, se observa que la incorporación de PET provocó una disminución marcada de los valores de $J_{0.2}$, sobre todo en los compuestos C1 y C3.

Los valores del módulo de desgarro (T_M) confirmaron la estabilidad de la propagación de la grieta observada durante los ensayos, ya que satisfacen la condición propuesta por Paris [14] para desgarro estable en la geometría estudiada ($T_M > 2$). Asimismo, todos los compuestos satisficieron los requisitos de espesor que

garantizan un estado tensional de deformación plana a lo largo del frente de avance.

El análisis de la superficie de fractura refrenda los resultados obtenidos (Fig. 6). La fractura comienza con la deformación plástica de la matriz en el frente de la grieta. Los micromecanismos involucrados son el despegue de las partículas y el posterior flujo plástico de la matriz, que sufre microestricción hasta la rotura por desgarro, conduciendo a la formación de crestas.

Estas crestas se aprecian claramente en los compuestos A1 ya A3 (Fig. 6a), que poseen un elevado valor de tenacidad a fractura. Por el contrario, en el compuesto A4 (Fig. 6c) la cantidad de crestas se ha visto notablemente reducida, lo que comporta una reducción de la energía plástica absorbida durante la propagación de la grieta. Una mayor adhesión interfacial podría ser la causante de este comportamiento. En los compuestos PP/PET (Fig. 6c) el desgarro plástico se vio notablemente reducido en comparación a lo observado en los compuestos de PP, lo que podría explicarse en base a la baja compatibilidad entre PP y PET [15].

5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el comportamiento a fractura de una serie de compuestos de PP y PP/PET con microesferas de vidrio. A baja velocidad de deformación (1 mm/min), los compuestos con un grado de adhesión interfacial medio o alto mostraron una fractura frágil, aunque sólo los últimos satisficieron los requisitos de la LEFM. Los compuestos con MAPP y vidrio tratado con aminosilanos mostraron los mayores valores de tenacidad a fractura. Se observó una fractura de tipo frágil en todos los compuestos cuando fueron solicitados a velocidad de impacto.

La fractura a 1 mm/min de los compuestos con baja adhesión interfacial fue dúctil, pudiéndose estudiar mediante ensayos de integral J. La incorporación de PET en los compuestos resultó en un descenso de la tenacidad a fractura, como resultado de la pobre compatibilidad entre PP y PET.

6. REFERENCIAS

1. Karger-Kocsis J. en *Polypropylene: Structure, blends and composites*. Ed. J. Karger Kocsis, Chapman & Hall. 1995, London.
2. Sjöngren B.A.; Berglund L.A., "Failure mechanisms in polypropylene with glass beads", *Polym. Compos.*, 18, 1-8 (1997).
3. Tsui CP, Tang CY, Lee TC. Strain damage and fracture properties of glass bead filled polypropylene in *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers Adhesives and Composites*. 2002: Elsevier Science Ltd. Kidlington, UK. 395-406.

4. Liang J.Z.; Li R.K.Y., "Brittle-ductile transition in polypropylene filled with glass beads", *Polymer*, 40, 3191-3195 (1999).
5. Gordillo A, "Influencia de la inyección sobre el comportamiento mecánico de compuestos de polipropileno", Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya (2000).
6. Asp L.E.; Sjöngren B.A.; Berglund L.A., "Prediction of failure initiation in polypropylene with glass beads", *Polym. Compos.* 18, 9-15 (1997).
7. Davies L.C.; Sothorn G.R.; Hodd K.A., "Pulverized fuel ash, its use as filler for polyolefins. Part 2: Coupling agents and a comparison with Ballotini", *Plastics Rubb. Process. Appl.*, 5, 9-14 (1985).
8. Arencón D; et al "The effect of PET addition into PP/glass microspheres composites. Part 2: Morphology and tensile properties", *Polymer*, enviado (2003).
9. Arencón D.; et al, "The effect of PET addition into PP/glass microspheres composites. Part 1: Crystalline microstructure and dynamical-mechanical behaviour", *Polymer*, enviado (2003).
- 10.ESIS Tech. Committee 4. A Linear-Elastic Fracture Mechanics (LEFM) Standard for determining K_{Ic} and G_c for plastics. Testing Protocol. March 1990.
- 11.ESIS Technical Committee 4. A testing protocol for conducting J-R curve tests on plastics. European Structural Integrity Society, March 2000.
12. Maspoch M.Ll; Ferrer-Balas D.; Gordillo A.; Santana O.O, "Effect of the specimen dimensions and the test speed on the fracture toughness of iPP by the essential work of fracture method", *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 177-187 (1999).
13. Velasco J.I., Morhain C., Arencón D., Santana O.O., Maspoch M.Ll., "Low-rate fracture behaviour of magnesium hydroxide filled polypropylene block copolymer", *Polym. Bull.*, 41, 615-622 (1998).
14. Paris PC, Tada H, Zahoor A, Ernst H. Instability of the tearing model of elastic-plastic crack growth. *ASTM STP*, 668, 5-36 (1979).
15. Bataille P., Boissé S., Schreiber H.P., "Mechanical properties and permeability of PP and PP mixture", *Polym. Engng. Sci.*, 27, 622-626 (1987).

7. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la financiación de los proyectos MAT-2000-1112 y DPI-2000-084. Asimismo, D. Arencón agradece a la CIRIT (Generalitat de Catalunya) la concesión de una beca predoctoral.