

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2009/10

Trabajo de Fin de Carrera

DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD DE FRACTURA DE POLIPROPILENOS A TEMPERATURAS CRIOGÉNICAS

Autor:

Tamara Martín Rodríguez

Directores:

Alicia Salazar López

Jesús Rodríguez Pérez

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	2
2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.....	5
2.1. Materiales base polipropileno	5
2.1.1. Polipropileno	5
2.1.2. Copolímeros al azar y en bloque	10
2.1.2.1. Copolímeros al azar.....	10
2.1.2.2. Copolímeros en bloque	10
2.2. Comportamiento mecánico de copolímeros en bloque	11
2.3. Mecánica de la Fractura	13
2.3.1. Aproximaciones.....	14
2.3.2. Mecánica de la Fractura Elástica y Lineal.....	15
2.3.2.1. Normativa de ensayos de fractura en materiales con un comportamiento elástico-lineal	18
2.3.3. Mecánica de la fractura Elastoplástica.....	18
2.3.3.1. Normativa de ensayos de fractura en materiales dúctiles	22
3. OBJETIVOS	24
4. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	26
4.1. Materiales.....	26
4.1.1. Procesado	26
4.1.2. Propiedades estructurales y térmicas.....	26
4.1.3. Propiedades mecánicas.....	28
4.2. Métodos para la caracterización en fractura	28
4.2.1. Método de múltiples probetas	28

4.2.2. Método elástico y lineal	34
4.3. Ensayos de fractura	37
4.3.1. Ensayos a temperatura ambiente	37
4.3.2. Ensayos criogénicos.....	37
4.4. Análisis fractográfico	40
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
5.1. Curvas de resistencia J-R	42
5.2. Efecto de la temperatura	46
5.3. Efecto de los parámetros estructurales: contenido en etileno y peso molecular.....	51
5.3.1. Efecto del contenido en etileno	51
5.3.2. Efecto del peso molecular	53
6. CONCLUSIONES	58
7. TRABAJO FUTURO	61
8. BIBLIOGRAFÍA	63

1. RESUMEN

1. RESUMEN

El presente trabajo analiza el comportamiento en fractura de cuatro copolímeros en bloque etileno-propileno en función de la temperatura y de los parámetros estructurales: contenido en etileno y peso molecular. Dos de los copolímeros presentan idénticos pesos moleculares pero distinto contenido en etileno y los otros dos copolímeros contienen la misma cantidad de etileno pero diferentes pesos moleculares.

Los copolímeros en bloque etileno-propileno se caracterizan por poseer una morfología heterofásica formada por una matriz de polipropileno con partículas dispersas de una fase etilénica, lo que conlleva dos temperaturas de transición vítrea, una asociada a la matriz de PP, $\sim 12^{\circ}\text{C}$, y otra a las partículas dispersas, $\sim -50^{\circ}\text{C}$.

Para evaluar la evolución de la tenacidad de fractura a medida que se disminuye la temperatura por debajo de las T_gs del PP y de la fase etilénica se realizarán ensayos a cuatro temperaturas diferentes: a temperatura ambiente, por encima de la T_g del PP; a 0°C y a -40°C , entre las T_gs del PP y PE; y, finalmente, a -80°C , por debajo de la T_g del PE.

Dado que los materiales objeto de estudio presentan un comportamiento mecánico diferente dependiendo de la temperatura de ensayo, se utilizaron distintas aproximaciones de caracterización en fractura. Se emplearon métodos de caracterización según la Mecánica de la Fractura Elástica y Lineal para los ensayos realizados a temperaturas inferiores a la T_g del etileno, ya que bajo estas condiciones, el copolímero presenta un comportamiento elástico y lineal hasta rotura; y el Método de Múltiples Probetas de la Mecánica de la Fractura Elastoplástica en los ensayos realizados a temperaturas superiores a las T_gs del polipropileno y del etileno debido al comportamiento dúctil frente a rotura.

Tras el estudio se observó que la tenacidad de fractura a 0°C y a -40°C mantiene valores análogos a los de 23°C (EPBC-B1 y EPBC-B2) o bien aumenta ligeramente (EPBC-A1 y EPBC-A2) y que la tenacidad de fractura a -80°C cae abruptamente. El análisis fractográfico a 0°C y -40°C reveló que los mecanismos de disipación de energía responsables del fallo mecánico son más efectivos cuando las partículas elastoméricas inducen mecanismos de deformación plástica en la matriz vítrea de PP, la cual presenta mejores propiedades mecánicas a estas temperaturas que a 23°C . En cambio a -80°C ,

las dos fases se encuentran en estado vítreo por lo que la fragilidad y ausencia de mecanismos de deformación plástica conlleva una disminución en la tenacidad de fractura.

La evolución de la tenacidad de fractura con el contenido de etileno a 23, 0, -40 y -80 °C, nos muestra que para los contenidos en etileno analizados, de un 9 y 12% en peso, las diferencias no son significativas. Parece que un contenido en peso superior al 9% no permite obtener valores superiores en la tenacidad de fractura. Sin embargo, en el estudio del efecto del peso molecular se aprecia claramente que la tenacidad de fractura es mayor cuanto mayor es el peso molecular debido al aumento de la resistencia mecánica de la fase amorfa.

2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.1. Materiales base polipropileno

2.1.1. Polipropileno

El polipropileno, PP, es un termoplástico que es sintetizado por la polimerización del propileno, una mono-olefina de tres átomos de carbono, a partir de la reacción que se muestra en la Figura 1.

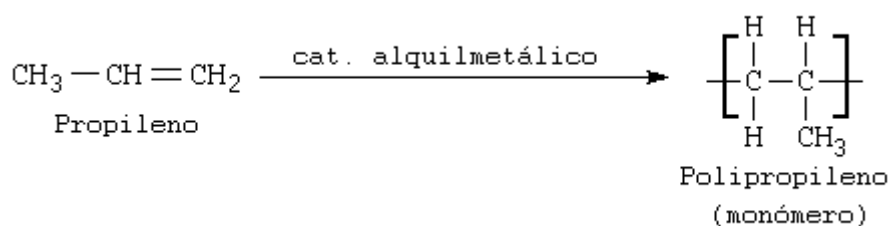


Figura 1. Reacción de polimerización [1].

En 1953, Ziegler y sus colaboradores descubrieron que los alquilo de aluminio junto con muchos haluros de metales de transición, en un medio hidrocarbonado inerte, podían polimerizar etileno a temperaturas y presiones normales, produciendo un polímero sólido de alto peso molecular y estructura lineal. Sus trabajos se centraron en la polimerización de etileno y su copolimerización con α -olefinas. El profesor Natta (1954) extendió estos trabajos a la polimerización de propileno, estableciendo que se podía obtener un polímero polipropileno, que presentaba fracciones cristalinas y amorfas. El grupo de Natta amplió el tipo de haluros de metales de transición usados a sales metálicas sólidas, donde el metal de transición presentaba un menor estado de valencia (TiCl_3 ; VCl_3 ; etc). Estos trabajos les valieron el premio Nobel de Química en 1963 [1].

Las propiedades del polipropileno están relacionadas con el proceso de fabricación y con su estructura intrínseca. Los principales factores que afectan a las propiedades mecánicas y térmicas del polipropileno son la isotacticidad, el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y otros factores estructurales [1].

El aspecto más significativo de los grupos metilo es la formación de polímeros con diferente tacticidad. Pueden obtenerse polímeros que van desde los materiales altamente ordenados, isotácticos y sindiotácticos, hasta los que corresponden a un encadenamiento y posición espacial de los grupos metilos al azar, atácticos (Figura 2). El grado de cristalinidad del polipropileno homopolímero está asociado a la tacticidad.

La forma isotáctica es la más regular ya que todos los grupos metilos se encuentran a un mismo lado de la cadena principal (Figura 2a). Tales moléculas no pueden cristalizar en una forma plana en zigzag como lo hace el polietileno, debido al impedimento estérico de los grupos metilo, pero las cadenas pueden cristalizar tomando configuración helicoidal con tres moléculas en cada vuelta. Los polímeros comerciales generalmente son del 90 al 98% isotácticos. La excelente combinación de propiedades térmicas y mecánicas del PP isotáctico, iPP, se aprovecha para numerosas aplicaciones. La posibilidad de modificar sus propiedades mediante copolimerización con etileno y otras olefinas permite obtener una gran variedad de tipos.

Cuando los grupos metilo presentan una posición alternante respecto a la cadena principal, se obtiene la configuración sindiotáctica (Figura 2b). Este tipo de polipropileno es fabricado con catalizadores tipo metaloceno [2].

Las cadenas atácticas se caracterizan por no tener ninguna sistemática en el ordenamiento de los grupos metilo, y éstos se distribuyen al azar (Figura 2c).

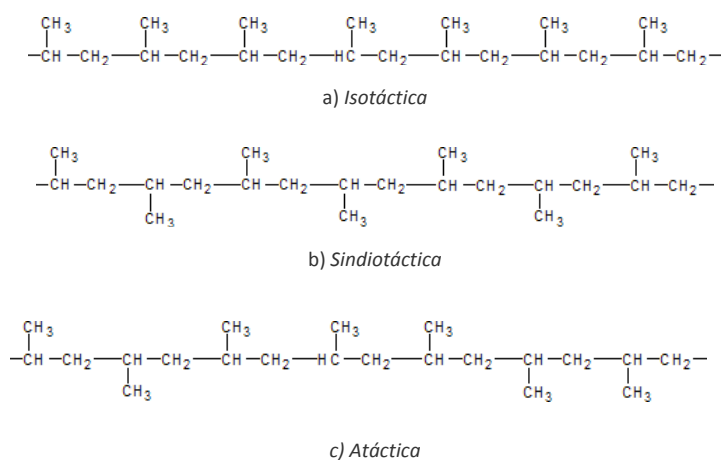


Figura 2. Configuraciones del PP [1].

El nivel de tacticidad puede ser alterado en el PP mediante variaciones en el sistema catalítico y en las condiciones de polimerización. A medida que se disminuye la isotacticidad, la cristalinidad disminuye, alcanzándose para un PP totalmente atáctico una cristalinidad nula. El objetivo principal de los sistemas catalíticos es alcanzar un total control sobre la tacticidad.

Entre sus características físicas más importantes, hay que destacar su reducida densidad a temperatura ambiente, 0,905 g/cm³, al igual que la baja absorción de H₂O debido a su naturaleza

apolar. Tiene una pequeña constante dieléctrica por lo que es un buen aislante, y su alto punto de fusión ($\sim 163^{\circ}\text{C}$ [3]) hace que sus temperaturas de servicio sean altas.

En cuanto a su resistencia química, podría decirse que es aceptable excepto con disolventes clorados, gasolina y xileno que pueden degradarlo [4].

Existen diversos procesos comerciales de obtención de polipropileno que se pueden clasificar, dependiendo del medio de reacción y de la temperatura de operación: en solución, suspensión, fase gas o híbridos de algunos de ellos [1]. Estos procesos se encuentran esquematizados en la Figura 3.

Los procesos en solución, prácticamente en desuso, son aquellos en los que la polimerización tiene lugar en el seno de un disolvente hidrocarbonado a una temperatura superior al punto de fusión del polímero.

En los procesos en suspensión (slurry), la reacción tienen lugar en un hidrocarburo líquido, en el que el propileno es esencialmente insoluble y a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero.

Por último, los procesos en fase gas están caracterizados por la ausencia de disolvente en el reactor de polimerización.

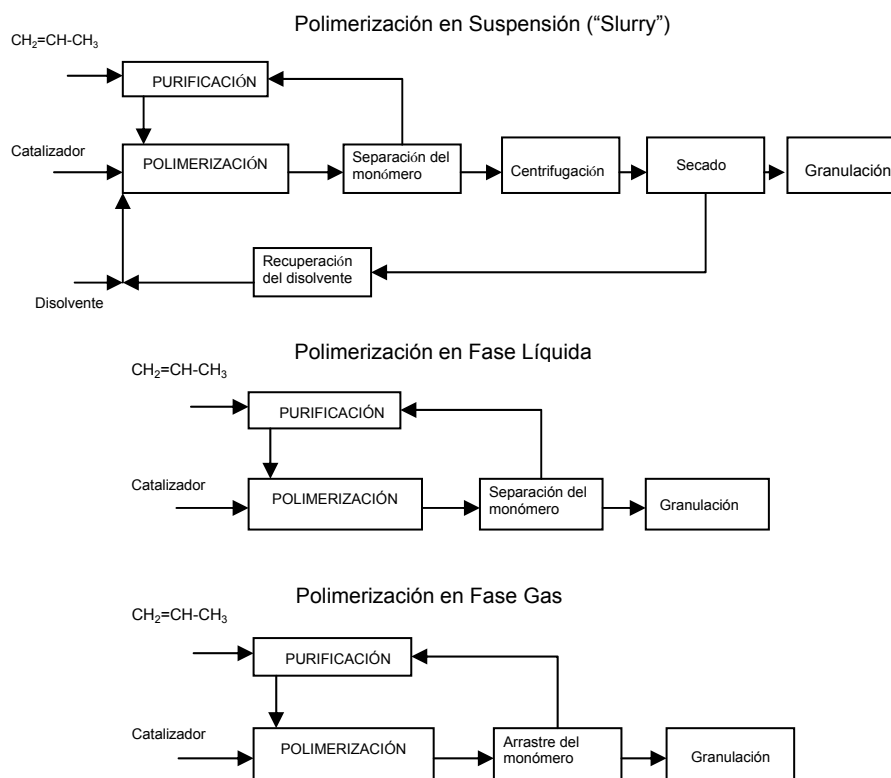


Figura 3. Diagrama de bloques de procesos de polimerización.

En cuanto a las propiedades mecánicas, hay que resaltar la elevada resistencia al impacto. No ocurre lo mismo cuando el material está sometido a atmósferas oxidantes y elevadas temperaturas. Es un material más rígido que la mayoría de los termoplásticos y posee una gran capacidad de recuperación elástica. Se pueden añadir otros materiales para mejorar sus propiedades. Por ejemplo, la adición de elastómeros, produce una mejora en la resistencia al impacto.

Entre las cualidades más atractivas del PP hay que destacar que es totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante y su tecnología de producción es de bajo coste y la de menor impacto ambiental. Esto junto con las características físicas y mecánicas descritas previamente hacen a este termoplástico muy atractivo frente a materiales alternativos. Debido a esta versatilidad, los sectores de aplicación del polipropileno son diversos. En la Figura 4 se puede observar el amplio campo de utilización:

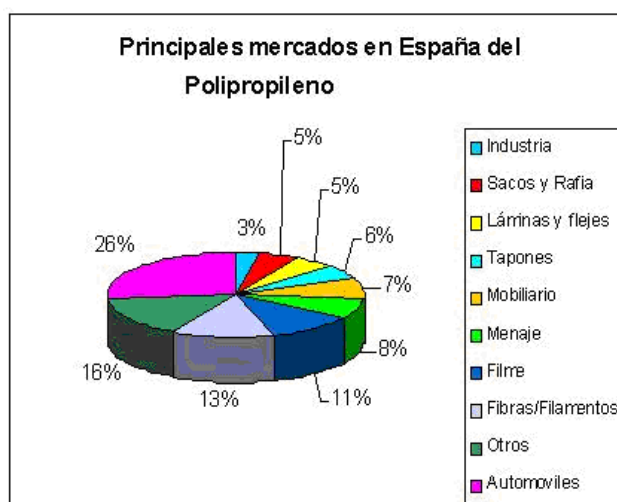


Figura 4. Aplicaciones del PP [5].

El polipropileno se puede obtener en forma de fibras, filamentos y telas que se utilizan con frecuencia en la industria textil como ropa deportiva, también en suelos exteriores alrededor de piscinas, en la fabricación de cuerdas, etc.

Otra posible aplicación es la fabricación de productos de consumo como recipientes de almacenamiento, cubos de basura, maletas, muebles de exterior, juguetes, electrodomésticos, etc.

También se utiliza como embalajes de alimentos, productos de cuidado personal, medicamentos, productos de limpieza, bebidas, etc.

En la industria, este polímero es ampliamente utilizado para la fabricación de cubiertas, filtros de aire, bombas, componentes eléctricos, tubos, etc [3].

Hay que destacar su aplicación en la industria del automóvil por la buena combinación de propiedades que favorecen su uso con respecto a otros materiales. Algunas de sus características son: su ligereza, el equilibrio entre la resistencia al impacto y la rigidez que satisface la mayoría de sus aplicaciones, un reducido coste de fabricación y su fácil disponibilidad en cualquier parte del mundo, debido a la existencia de una gran cantidad de suministradores.

El desarrollo inicial del polipropileno en el automóvil se centra en piezas interiores como paneles de puerta, salpicaderos, etc. Actualmente, se ha potenciado el uso de este polímero en elementos exteriores y estructurales. El uso más importante en este apartado es el de los sistemas de parachoques. Cabe destacar los paneles antichoque ya que son un componente clave de los sistemas de seguridad pasiva para los pasajeros. Su rendimiento no se ve disminuido tras varios impactos y además permiten reducir tanto el peso como los costes en comparación con los sistemas de seguridad activa implantados.

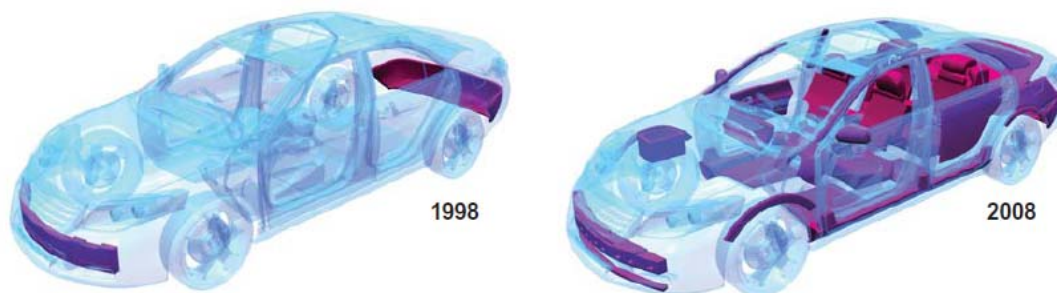


Figura 5. Evolución de las piezas fabricadas en polipropileno en un automóvil [6].

La Figura 5 refleja la diferencia en el número de aplicaciones del PP de 1998 a 2008. Entre las aplicaciones de mayor expansión durante 2008 cabe citar: sistemas de parachoques (parachoques y absorbedores de energía exteriores), sistemas frente a impactos (absorbedores de energía interiores, paneles de las puertas, protección para las rodillas), componentes (juegos de herramientas, revestimientos del maletero, suelos de carga, componentes de la consola, otros sistemas de almacenamiento), sistemas de protección frente a impactos en la cabeza (pilares, reposacabezas, viseras solares, rieles del techo interior) y sistemas de asiento (núcleos de asientos, respaldos, cabezales).

2.1.2. Copolímeros al azar y en bloque

El polipropileno homopolímero isotáctico, iPP, se caracteriza por presentar una temperatura de transición vítrea (T_g) en torno a los 0°C , lo que provoca que su tenacidad de fractura a bajas temperaturas o frente a sollicitaciones de impacto a temperatura ambiente se vea muy reducida. Para aumentar la tenacidad en esas condiciones se puede dispersar una fase gomosa en la matriz del polipropileno para que se introduzcan mecanismos de deformación que absorban más energía durante la rotura. Esta fase dispersa se puede introducir por realización de mezclas físicas con otros polímeros (“blends”) o por copolimerización con otras poliolefinas de menor T_g como el polietileno. La copolimerización del PP es preferible frente a las mezclas físicas debido a su baja humectabilidad [7] por lo que las mezclas no suelen ser compatibles. Existen a su vez dos tipos:

2.1.2.1 . Copolímeros al azar

En los copolímeros al azar, el etileno y el propileno se introducen a la vez en el mismo reactor obteniendo cadenas de propileno con “defectos” etilénicos distribuidos de forma aleatoria, dificultando la cristalización cuando las secuencias son lo suficientemente largas. Ello conlleva una reducción de la densidad y mejora de las propiedades ópticas del material, aumentando la claridad y la transparencia.

La adición del etileno en cantidades inferiores al 5% sólo modifica la capacidad de cristalización. Cuando el contenido de etileno es superior al 10% se modifican además otras propiedades como la disminución del punto de fusión, estabilidad térmica, rigidez, propiedades a impacto y deformación a rotura [2].

Los copolímeros etileno-propileno al azar se suelen conocer de forma genérica como EPR (ethylene-propylene random).

2.1.2.2. Copolímeros en bloque

En los copolímeros en bloque, EPBC (ethylene–propylene block copolymers), se lleva a cabo la polimerización del propileno en un reactor y luego, en otro reactor, se añade etileno, PE, que polimeriza sobre el PP ya formado, obteniéndose así cadenas con bloques homogéneos de PP y PE. Son materiales heterofásicos formados por una matriz de PP con partículas discretas de una fase etilénica [8,9] (Figura 6), siendo el comportamiento de cada secuencia similar al del homopolímero, por lo que el sistema permite la cristalización separada de cada uno de los bloques [10].

La heterogeneidad morfológica en estos copolímeros también se traduce en heterogeneidades de origen térmico pues estos materiales presentan dos temperaturas de transición vítrea, T_g , una asociada a la matriz de PP, de aproximadamente 0°C , y otra a la fase rica en etileno, próxima a -50°C .

El papel de estas partículas modificadoras es el de actuar como concentradores de tensiones liberando la deformación volumétrica mediante fenómenos de cavitación en la intercara matriz-partículas y promoviendo la aparición de mecanismos en la matriz que las rodea como múltiple crazing y cedencia por cizalladura [8,11]. Todo esto permite mejorar las propiedades al impacto y a bajas temperaturas del iPP.

En este tipo de copolímeros, se conservan altos índices de cristalinidad sin variaciones significativas en el punto de fusión lo que les convierte en materiales más resistentes a la temperatura y más rígidos que los copolímeros al azar para un mismo contenido de etileno.

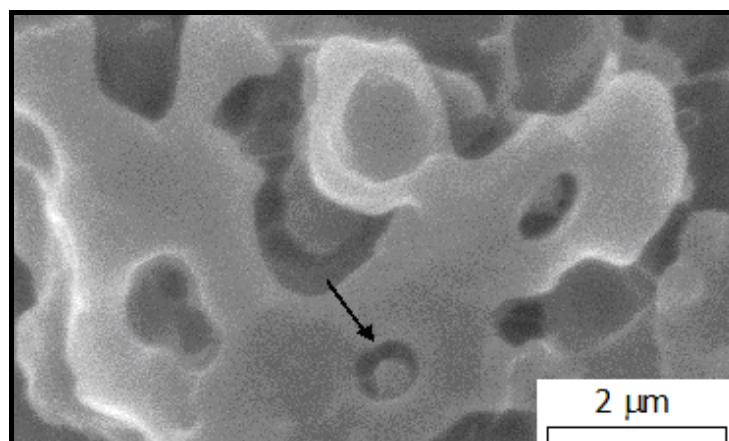


Figura 6. Microestructura de copolímeros en bloque [9].
La flecha marca la presencia de una partícula elastomérica.

2.2. Comportamiento mecánico de copolímeros en bloque

Los EPBC con más importancia industrial suelen tener un contenido en etileno del 5 al 15%, con un máximo del 20%, ya que la cristalinidad del PP se mantiene hasta este porcentaje de etileno. Con un contenido de etileno del 10% se pueden conseguir materiales resistentes al impacto hasta -30°C y -40°C , manteniendo la temperatura de fusión por encima de 160°C .

La resistencia mecánica y la rigidez de los copolímeros con respecto al PP disminuyen con el contenido de etileno. Por otro lado, la tenacidad aumenta ya que las fases elastoméricas en los copolímeros en bloque aumentan la capacidad de deformación del PP, mejorando así la resistencia al impacto y/o baja temperaturas [2].

La Figura 7 muestra la evolución del módulo de elasticidad y de la resistencia al impacto (Izod) en función del contenido de fase elastomérica. Se puede observar que un aumento en el contenido de fase elastomérica implica mayor capacidad de deformación, lo que se traduce en una mayor resistencia de impacto y en una disminución del módulo de elasticidad.

Para medir la resistencia a fractura de los polímeros se emplean ensayos tecnológicos como son los ensayos de resistencia al impacto Charpy e Izod, muy extendidos en la industria del plástico. La desventaja principal de estos ensayos es que los resultados que proporcionan son dependientes de la geometría utilizada, y por tanto, no son propiedades puramente representativas del material ensayado. La resistencia al impacto no es una propiedad que pueda ser trasladada al diseño de componentes, aunque sí puede ser utilizada como medida de garantía de calidad de un producto o como comparación entre materiales.

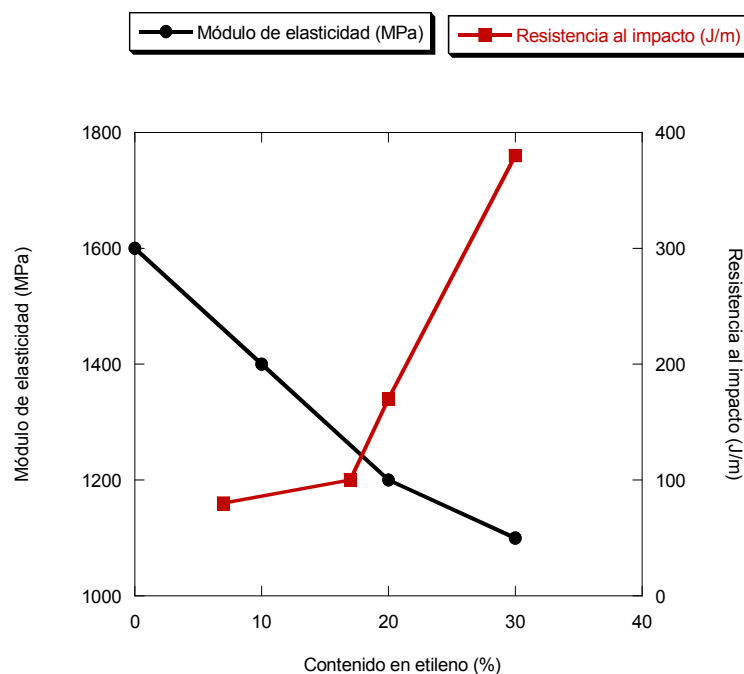


Figura 7. Efecto del contenido en etileno en las propiedades de impacto y en el módulo de elasticidad [2].

2.3. Mecánica de la Fractura

La mecánica de la Fractura es la disciplina que estudia los mecanismos y procesos de propagación de grietas en sólidos fisurados. A menudo la rotura de una pieza en servicio no ocurre de manera similar como ocurre en un ensayo mecánico, como por ejemplo, en un ensayo de tracción, sino que ocurre por la propagación de grietas a niveles tensionales inferiores a los determinados según el comportamiento mecánico.

La mecánica de la fractura tiene su origen en el trabajo publicado por Griffith en 1921 sobre criterios de propagación de grietas en sólidos. Estos criterios se basan en la comparación entre la energía disponible para la propagación de una grieta y la energía necesaria para producir su agrietamiento [12].

Posteriormente, Irwin (1957) planteó el análisis en términos de tensiones. Esta teoría trata de definir si una grieta existente en un material permanecerá estable o si, por el contrario, se propagará bajo ciertas condiciones de sollicitación. Puesto que todos los materiales presentan defectos, si se asimilan estos defectos a fisuras, se puede encontrar dos tipos: Grietas críticas, producen la rotura catastrófica del material debido a que la carga aplicada sobre él supera un determinado valor crítico; Grietas subcríticas que son aquellas que tienen capacidad de crecer antes de romper el componente.

La aplicación de la mecánica de fractura sirve para determinar la tenacidad de los materiales y permite evaluar cómo ésta se ve afectada en función de diversas variables como son la temperatura o la velocidad de ensayo, entre otras.

Atendiendo al movimiento de apertura de los labios de la fisura en relación con la dirección de sollicitación de la carga, existen 3 modos de fractura (Figura 8):

- Modo I (modo de apertura): corresponde al modo normal de separación de las caras de la grieta bajo la acción de tensiones normales al plano de la fisura. (Figura 8a)
- Modo II (modo de deslizamiento): se refiere al desplazamiento de los labios bajo la acción de tensiones paralelas al plano de la fisura. (Figura 8b)
- Modo III (modo de desgarro): también se produce por deslizamiento y cizalladura de los labios de la fisura, en una dirección paralela al frente de grieta y perpendicular al borde de la fisura. (Figura 8c)

Las propiedades a fractura de un material dependerán del modo en que haya sido ensayado.

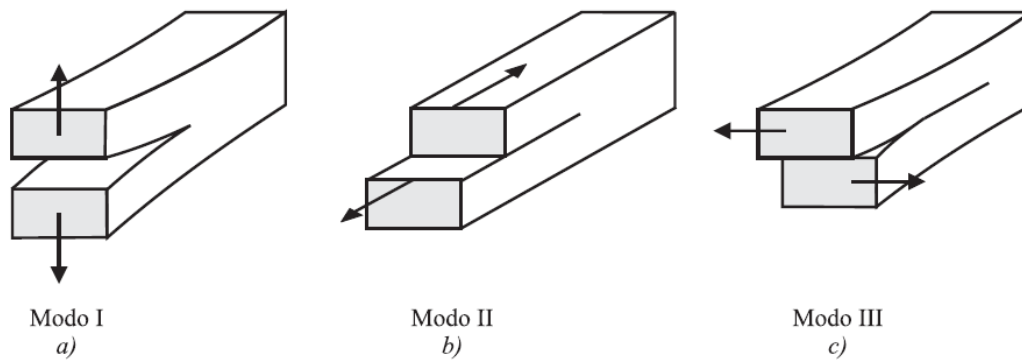


Figura 8. Modos de fractura en propagación de grietas [12].

2.3.1. Aproximaciones

La base de la mecánica de la fractura reside en la determinación de parámetros de fractura independientes de la geometría de la probeta y del ensayo. Ésta se ha desarrollado en torno a tres teorías o aproximaciones complementarias, que se diferencian en el desarrollo de deformaciones plásticas en el entorno de la fisura durante el proceso de fractura (Figura 9).

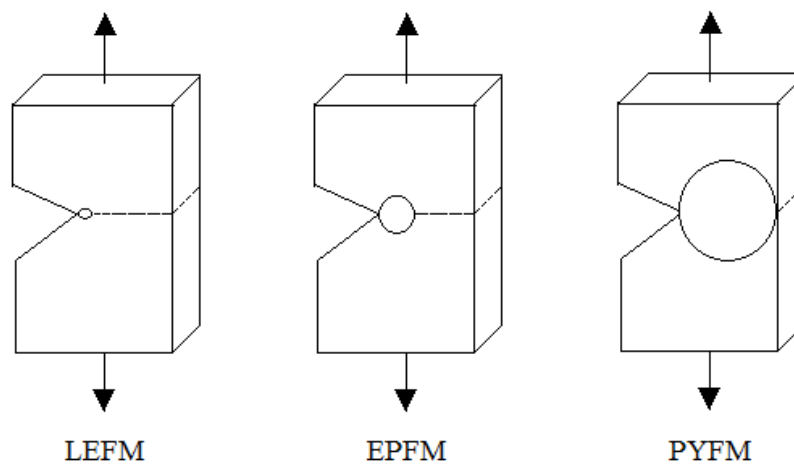


Figura 9. Esquema de las tres aproximaciones de la mecánica de la fractura. La zona circular representa la extensión de la deformación plástica que se desarrolla durante el proceso de fractura [12].

La Mecánica de la Fractura Elástica Lineal (Linear Elastic Fracture Mechanics, LEFM) se basa en el estudio de la resistencia mecánica residual de materiales frágiles fisurados (Figura 9a). Es ampliamente utilizada para la caracterización de polímeros a partir de la aproximación tensional (K_{Ic}) o energética (G_c). La Mecánica de la Fractura Elastoplástica (Elastic-Plastic Fracture Mechanics, EPFM) se basa en el estudio de la resistencia mecánica de materiales con plasticidad limitada en la punta de la grieta (Figura 9b) pero aun así, dicha deformación plástica absorbe una considerable

cantidad de energía durante la fractura. Para llevar a cabo su estudio es necesario tener presente el concepto de la integral J debido a Rice [13]. Por último, los materiales que presentan gran plasticidad y en los que se produce la deformación plástica completa del material antes de que la grieta comience a propagarse (Figura 9c), deben de ser evaluados mediante la Mecánica de la Fractura Post-Cedencia (Post Yielding Fracture Mechanics, PYFM). A continuación pasamos a describir los parámetros de fractura según LEFM y EPFM que serán los utilizados en el presente trabajo fin de carrera.

2.3.2. Mecánica de la Fractura Elástica y Lineal

Como se ha mencionado anteriormente, la Mecánica de la Fractura Elástica y Lineal estudia el comportamiento en fractura de sólidos frágiles fisurados cuyas curvas fuerza-desplazamiento son elásticas y lineales hasta rotura. El mecanismo de fractura se puede estudiar desde dos posibles enfoques: el criterio energético y el tensional. En este caso, se desarrollará el criterio tensional.

Para determinar el criterio tensional de rotura se han de resolver los desplazamientos y tensiones que aparecen en el entorno de una fisura. Supongamos un material elástico y lineal fisurado, un sistema de coordenadas cartesianas con origen en la punta de la grieta y un elemento diferencial del material que se encuentra determinado por sus coordenadas polares (r, θ). (Figura 10)

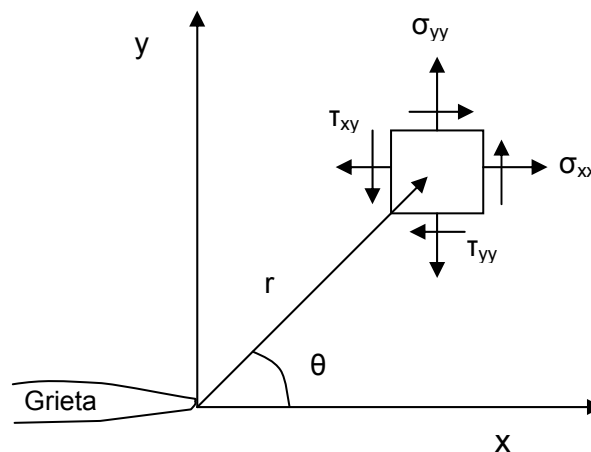


Figura 10. Estado tensional de un elemento cercano a la punta de la grieta.

El estado tensional de este elemento, puede expresarse como un desarrollo en serie. Nos quedamos con el primer término puesto que nos interesan los valores próximos a la fisura.

$$\text{Ec. 1} \\
 \sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot r}} \cdot f_{ij}(\theta) + \dots + \dots$$

Donde σ_{ij} representa las tensiones a las que está sometido el elemento, $f_{ij}(\vartheta)$ es una función que depende sólo de ϑ y K es el factor de intensidad de tensiones que recoge las influencias debidas a la geometría, el tamaño de fisura y el tipo de sollicitación [12]. El conocimiento de K permite determinar las tensiones en el fondo de la fisura.

En el caso de que este material esté sometido a una tensión lejana σ en modo I, los componentes de este estado tensional pueden expresarse según las siguientes expresiones [12]:

$$\text{Ec. 2} \\ \sigma_{xx} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi \cdot r}} \left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \left(1 - \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)\right) \text{sen}\left(\frac{3\theta}{2}\right) \right)$$

$$\text{Ec. 3} \\ \sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi \cdot r}} \left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \left(1 + \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)\right) \text{sen}\left(\frac{3\theta}{2}\right) \right)$$

$$\text{Ec. 4} \\ \tau_{xx} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi \cdot r}} \left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \left(\text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)\right) \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right) \right)$$

Donde K_I es el factor de intensidad de tensiones correspondientes al modo I.

Esta teoría carece de significado físico en $r = 0$ ya que presenta una discontinuidad independientemente de la carga aplicada. Irwin plantea que, en una zona pequeña pero finita que denomina zona plástica teórica, las tensiones dejan de ser infinitas porque parte de la energía elástica se consume en la deformación plástica del material próximo a la punta, y la tensión máxima en esa zona pasa a ser el límite elástico del material (Figura 11).

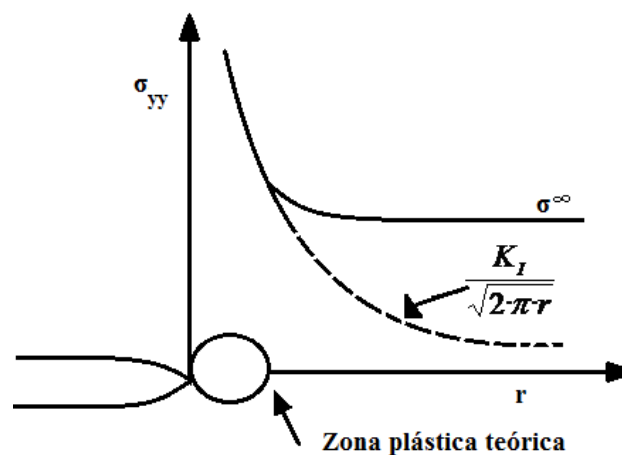


Figura 11. Campo de tensiones en el fondo de la fisura [12].

Hasta ahora, el principal concepto introducido es el del factor de intensidad de tensiones, K , a partir del cual se determinará el criterio tensional de rotura: la rotura ocurrirá cuando el factor de intensidad de tensiones, K , alcance su valor crítico, la tenacidad de fractura K_C . En ese preciso instante, comienza la propagación de la fisura ($K=K_C$) [12].

- Si $K < K_C$, no se produce propagación de la grieta.
- Si $K > K_C$, se produce un crecimiento dinámico inestable de la grieta.

Este criterio se basa en el principio de semejanza que establece lo siguiente: para dos probetas del mismo material pero con distinta geometría y tipo de sollicitación, el comportamiento en el fondo de la fisura es similar si en el fondo de las fisuras se tiene el mismo valor de K .

La igualdad de valores de K no implica semejanza porque sólo asegura las mismas tensiones en el plano de la fisura (deformación) pero no en dirección perpendicular. Así, la tenacidad de fractura, K_C , es sólo una propiedad intrínseca del material si se cumplen ciertas condiciones. En primer lugar, la zona plástica ha de ser muy pequeña comparada con el espesor de la probeta, B , con el fin de conseguir condiciones de deformación plana. Aparte, para garantizar esta condición debe verificarse:

Ec. 5

$$W - a, a, B \geq 2,5 \left(\frac{K_C}{\sigma_Y} \right)^2$$

Siendo a , tamaño de grieta; $W-a$, tamaño del ligamento de la probeta; W , ancho de la probeta y σ_Y el límite elástico del material. Hacer ensayos bajo tales condiciones es de gran importancia porque estas restricciones tan acusadas a menudo permiten obtener un valor mínimo de tenacidad de fractura, K_{Ic} (región III de Figura 12). En caso contrario, el factor de intensidad de tensiones crítico, K_C , es función de la geometría, por encontrarse fuera de las condiciones de deformación plana (región I y II de Figura 12).

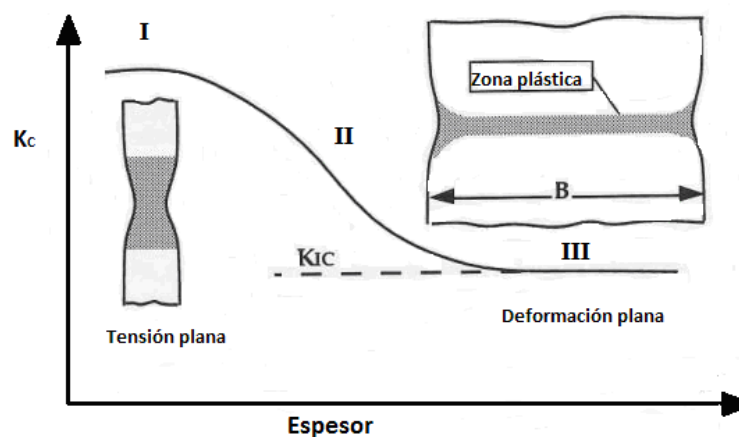


Figura 12. Tensión plana y deformación plana [12].

Por último, cabe destacar que el criterio debe aplicarse separadamente para cada modo ya que $K_{IC} \neq K_{IIC} \neq K_{IIIC}$.

El parámetro equivalente energético al factor de intensidad de tensiones, K , es la tasa de liberación de energía, G . Ésta cuantifica el cambio neto en la energía potencial del sólido fisurado que lleva asociado un aumento en la extensión de grieta [12].

Para materiales elásticos y lineales, K y G están relacionados de la siguiente manera:

$$\text{Ec. 6} \\ K^2 = E' \cdot G$$

Donde $E' = E$ para tensión plana, siendo E el módulo de elasticidad del material; y $E' = \frac{E}{1-\nu^2}$ para deformación plana, siendo ν el coeficiente de Poisson del material.

2.3.2.1. Normativa de ensayos de fractura en materiales con un comportamiento elástico-lineal

La Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales (American Society for Testing Materials, ASTM) y la Sociedad Europea de Integridad Estructural (European Structural Integrity Society, ESIS) han desarrollado la normativa ASTM D5045 [14] y el protocolo titulado "A Linear Elastic Fracture Mechanics Protocol for determining KIC and GIC for Plastics" [15] para la determinación de la tenacidad de fractura de polímeros fisurados cuyo comportamiento es elástico y lineal hasta rotura, respectivamente.

2.3.3. Mecánica de la fractura Elastoplástica

La Mecánica de la Fractura elastoplástica estudia el proceso de fractura de materiales dúctiles. Está basada en el concepto de la integral J que se define como una integral de contorno que expresa la energía por unidad de área necesaria para crear nuevas superficies de fractura en un cuerpo fisurado sometido a la acción de una carga.

Rice desarrolló una integral de contorno independiente del camino capaz de analizar problemas de fractura de materiales elastoplásticos. Para una fisura bidimensional, la integral J viene dada por [16]:

Ec. 7

$$J = \int_C \left(w \cdot dy - T \cdot \frac{\partial u}{\partial x} dx \right)$$

Donde C es un contorno cerrado alrededor de la punta de una fisura (Figura 13) en un sólido sometido a un esfuerzo, T es el vector de tensión perpendicular a C , u es el desplazamiento en la dirección x , ds es el incremento de longitud de arco a lo largo del contorno C , dx y dy son las componentes horizontales y verticales del elemento de arco ds y w es la energía de deformación por unidad de volumen.

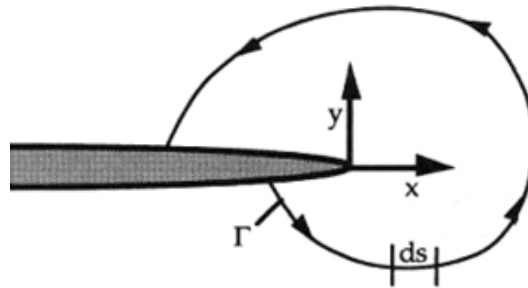


Figura 13. Contorno cerrado alrededor de la punta de una fisura [12].

J se relaciona con la tasa de liberación de energía potencial asociada con una fisura que se extiende en un material elástico, lineal o no lineal. Así, la evaluación de la tenacidad de fractura de un material por medio de la integral J puede realizarse a través de la forma generalizada:

Ec. 8

$$J = -\frac{1}{B} \frac{dU}{da}$$

Donde U es la energía medida como el área bajo la curva fuerza (P) - desplazamiento (δ) para el avance de una longitud de grieta determinada (Figura 14), a es la longitud de la grieta y B es el espesor de la probeta.

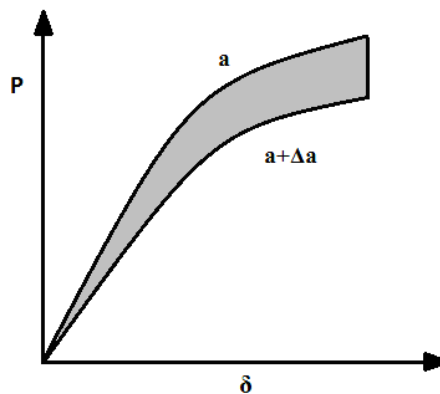


Figura 14. Curva $F-\delta$ en la que se muestra la energía necesaria para conseguir un avance de grieta Δa , en un sólido fisurado con longitud de grieta, a [17].

La expresión anterior puede ser expresada como:

$$\text{Ec. 9} \\ J = J_e + J_p$$

Donde J_e es la componente elástica y J_p la componente plástica de la integral J y vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$\text{Ec. 10} \\ J_e = \eta_e \frac{U_e}{B \cdot (W - a)}$$

$$\text{Ec. 11} \\ J_p = \eta_p \frac{U_p}{B \cdot (W - a)}$$

U_e y U_p son las partes elástica y plástica del área bajo la curva fuerza (P) – desplazamiento (δ), respectivamente. (Figura 15)

η_e y η_p son funciones de la relación entre longitud de grieta y anchura, a/W , y dependen de la geometría de la probeta. En el caso de probetas de flexión en tres puntos (Single Edge Notch Bend, SENB) se obtiene que $\eta_e = \eta_p = \eta = 2$, por lo que las ecuaciones 10 y 11 se simplifican a:

$$\text{Ec. 12} \\ J = J_e + J_p = 2 \frac{U_T}{B \cdot (W - a)}$$

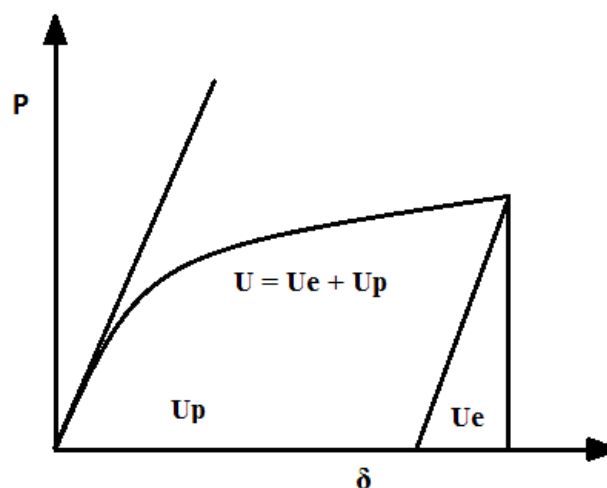


Figura 15. Determinación de la energía potencial.

Debido a la dificultad de determinar con precisión el inicio de propagación de una fisura en un ensayo real, las normas recomiendan realizar ensayos en los que se registren diversas propagaciones de grieta, Δa . La curva J - Δa resultante del ensayo se representa en la Figura 16.

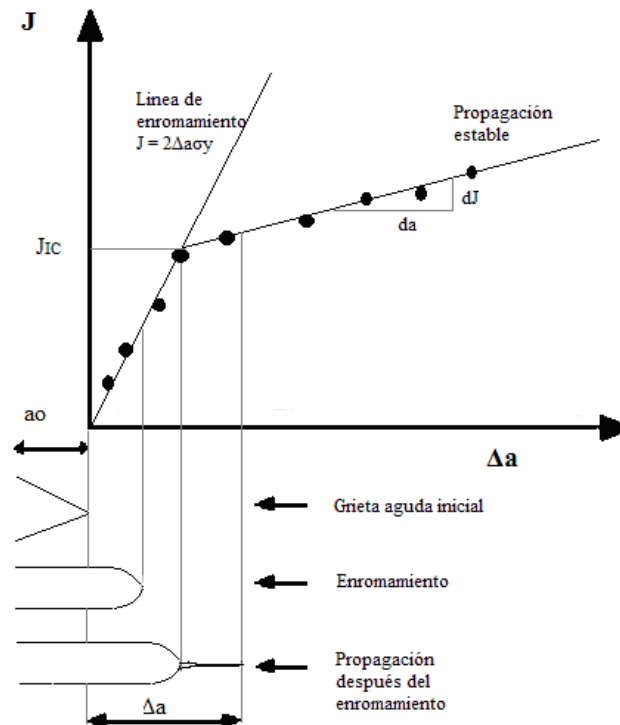


Figura 16. Curva de resistencia a la fractura $J-\Delta a$.

El valor crítico de la integral J o tenacidad de fractura, J_C , entendido como la energía mínima necesaria para iniciar la propagación de la grieta, se puede hallar experimentalmente mediante el procedimiento que se resume en la Figura 16. El proceso de rotura comienza normalmente con una etapa en la que la fisura inicialmente aguda se redondea, dando lugar a un crecimiento aparente de grieta. Esta etapa se conoce como embotamiento o enromamiento y está representada por el primer tramo recto que viene a su vez descrito por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 &\text{Ec. 13} \\
 &J = 2 \cdot \sigma_y \cdot \Delta a
 \end{aligned}$$

El punto de intersección entre ambas ramas proporciona una energía específica de iniciación que suele nombrarse J_{BL} (Figura 16 y Figura 17a).

En otras ocasiones, para obtener la tenacidad de fractura se abandona la noción de enromamiento y se define la energía de iniciación de propagación como el valor de la integral J para un avance de grieta $\Delta a = 0.2 \text{ mm}$. Éste es un valor arbitrario que es suficientemente pequeño y próximo a los límites inferiores y medibles del avance de grieta mediante medios ópticos (Figura 17b). El valor de la integral J para $\Delta a = 0.2 \text{ mm}$ se denomina $J_{0.2}$.

El protocolo de ESIS [18] define la tenacidad de fractura, J_{IC} , como el mínimo de J_{BL} y $J_{0.2}$.

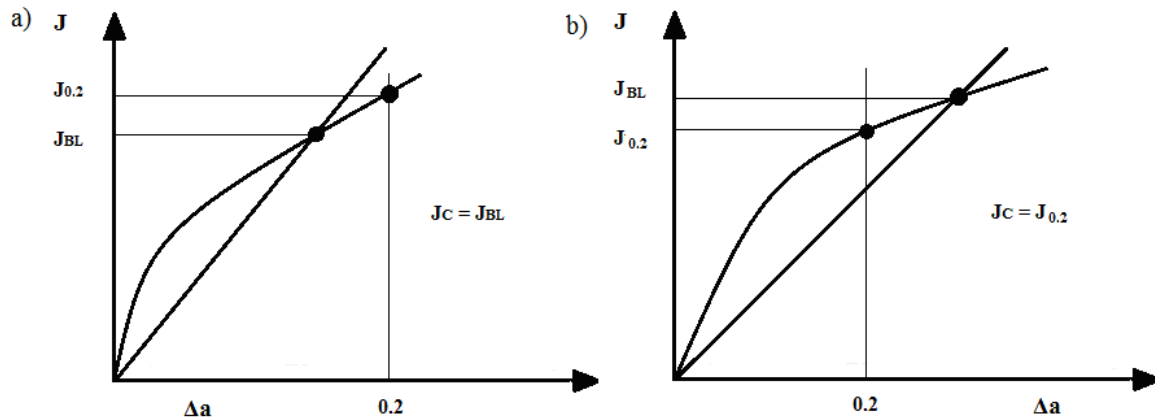


Figura 17. Determinación de J_{IC} [18].

En deformación plana, J_{IC} es una propiedad intrínseca del material, es decir, es independiente de la geometría, dimensiones y sollicitación. Se establece como requisito para que las dimensiones de las probetas garanticen un estado tensional de deformación plana:

Ec. 14

$$B, W - a_o, a_o > 25 \cdot \frac{J_{IC}}{\sigma_y}$$

Siendo a_o la longitud inicial de grieta. La ecuación 14 garantiza el mínimo valor de tenacidad en J_{IC} . (Figura 18)

En caso de no cumplirse la condición descrita por la ecuación 14, J_{IC} es una magnitud dependiente de la geometría.

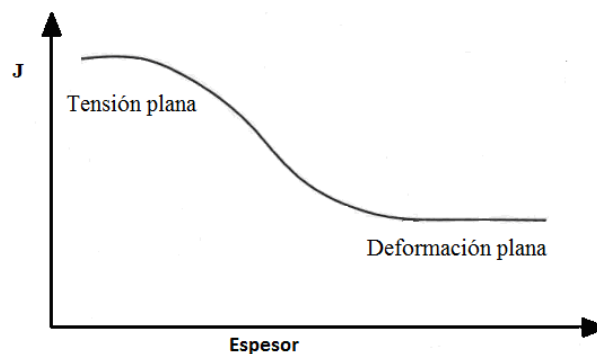


Figura 18. Valores de J en tensión plana y deformación plana en función del espesor, B .

2.3.3.1. Normativa de ensayos de fractura en materiales dúctiles

Para determinar la tenacidad de fractura de polímeros dúctiles cuyo comportamiento responde al de un material elastoplástico ASTM ha desarrollado la norma ASTM D6068 [19] y ESIS tiene un protocolo denominado "J-Fracture Toughness of Polymers at Slow Speed" [18] que describen la metodología a seguir para determinar curvas J-R de materiales plásticos así como su tenacidad de fractura, J_C .

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

Los copolímeros en bloque etileno-propileno, EPBC, son materiales heterofásicos que se caracterizan por presentar dos Tgs, una asociada a la matriz de PP (en torno a 0°C) y otra a la fase etilénica (en torno a -50°C). **Es por ello que uno de los objetivos será evaluar la evolución de la tenacidad de fractura de distintos EPBCs a medida que se disminuye la temperatura por debajo de las Tgs del PP y de la fase etilénica.** Para ello, se realizarán ensayos a cuatro temperaturas diferentes: a temperatura ambiente, por encima de la Tg del PP; a 0°C y a -40°C, entre las Tgs del PP y PE; y, finalmente, a -80°C, por debajo de la Tg del PE.

El comportamiento en fractura es muy sensible a pequeñas variaciones morfológicas y estructurales, pudiendo emplearse la mecánica de la fractura como una herramienta indirecta a la hora de detectar variaciones estructurales de los polímeros. Por tanto, **el segundo objetivo será evaluar la evolución de los parámetros de fractura en función del contenido de etileno y del peso molecular.** Para ello, se analizarán cuatro EPCBs, dos de ellos con análogo peso molecular y distinto contenido de etileno, y otros dos con análogo contenido de etileno y muy diferente peso molecular.

4. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiales

4.1.1. Procesado

Para la fabricación de los materiales utilizados en este proyecto se ha empleado el proceso de transformación por inyección. Dicho proceso consiste en introducir el polímero fundido a presión en un molde cerrado y atemperado, donde solidifica, recuperando la pieza al abrir el molde. Este proceso permite la obtención de piezas con una geometría compleja a elevada velocidad de producción.

4.1.2. Propiedades estructurales y térmicas

Los materiales estudiados han sido cuatro copolímeros en bloque etileno-propileno: EPBC-A1, EPBC-A2, EPBC-B1 y EPBC-B2. Estos copolímeros presentan parámetros estructurales y térmicos que se recogen en la Tabla 1. Estas propiedades se han obtenido a través de diferentes técnicas. El contenido en peso de etileno se determinó mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN). A partir de Cromatografía de Permeación sobre Gel (GPC) se determinaron los pesos moleculares y el índice de polidispersidad, $\alpha = M_w/M_n$. Por Calorimetría Diferencial de Barrido (DCS) se obtuvo el índice de cristalinidad de la matriz de PP, χ_{PP} , y por Análisis Térmico Dinámico Mecánico (DMTA), se determinaron las temperaturas de transición vítrea de la matriz de polipropileno, Tg PP, y de las partículas dispersas de la fase etilénica, Tg ET.

Tabla 1. Parámetros estructurales y térmicos.

	RMN	GPC				DSC	DMTA	
	%wt ET	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_z (kg/mol)	α	χ_{PP} (%)	Tg PP (°C)	Tg ET (°C)
EPBC-A1	8.5	66	353	1026	5.4	40.0	18.1	-48.0
EPBC-B1	9	94	551	1757	5.9	38.5	12.8	-45.7
EPBC-A2	11.2	61	307	878	5.0	38.0	18.2	-48.8
EPBC-B2	12	100	531	1601	5.3	36.5	12.4	-45.9

Los copolímeros EPBC-A1 y EPBC-B1 (serie 1) presentan un contenido en etileno muy similar (~9%) pero con una gran diferencia de pesos moleculares, de casi el doble. Lo mismo ocurre para el EPBC-A2 y EPBC-B2 (serie 2).

En los materiales EPBC-A1 y EPBC-A2 (serie A), el peso molecular es similar pero difieren en el contenido en etileno, al igual que EPBC-B1 y EPBC-B2 (serie B).

Para facilitar la comprensión de los resultados, se puede especificar que el subíndice A hace referencia al menor peso molecular y el subíndice B al mayor. Del mismo modo, el subíndice numérico hace referencia al contenido de etileno, de tal forma que el 1 se refiere al menor contenido en etileno y el 2 al mayor.

Todos estos copolímeros son materiales semicristalinos. Del análisis de la Tabla 1, puede apreciarse que para un mismo contenido en etileno (serie 1 ó 2), el índice de cristalinidad, X_{pp} , disminuye a medida que aumenta el peso molecular. De igual modo, para análogos pesos moleculares (serie A ó B), el porcentaje de cristalinidad disminuye al aumentar el contenido de etileno [4].

En relación a las propiedades térmicas, estos materiales se caracterizan por presentar dos Tgs; una de ellas asociada a la matriz de PP, en torno a temperatura ambiente, y una segunda correspondiente a la fase etilénica, en torno a -50°C aproximadamente. Esta heterogeneidad de origen térmico se traslada también al morfológico (Figura 19), en la que la fase etilénica se presenta en forma de partículas embebidas en la matriz de PP [9].

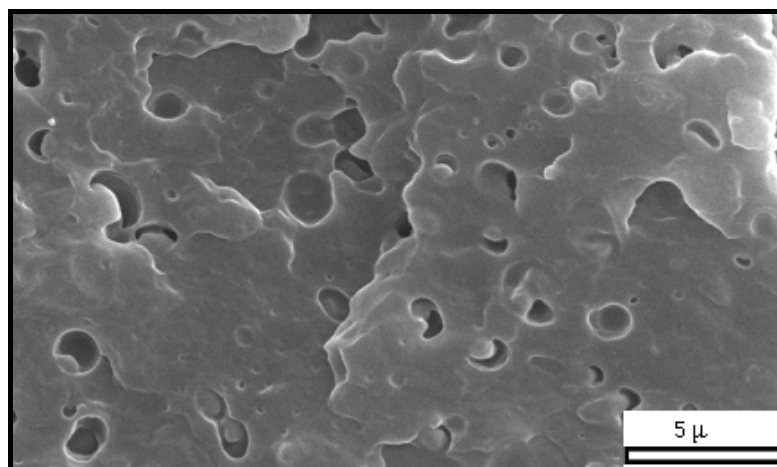


Figura 19. Microestructura de los copolímeros [9].

4.1.3. Propiedades mecánicas

La tensión de cedencia a 23, 0, -40 y -80°C se muestra en la Tabla 2. Esta magnitud se obtuvo mediante ensayos de tracción con probetas tipo halterio con dimensiones en la zona libre entre mordazas de 4 x 6 x 33 mm³. La velocidad de sollicitación fue en todos los casos de 1 mm/min.

Tabla 2. Tensión de cedencia.

Límite elástico (MPa)	23 °C	0 °C	-40 °C	-80 °C
EPBC-A1	23.9 ± 0.5	29.7 ± 0.3	43.8 ± 1.2	69.1 ± 4.1
EPBC-B1	25.9	27.50 ± 0.08	40.2 ± 2.5	52 ± 5
EPBC-A2	20.5	21.2 ± 0.15	37 ± 2	55 ± 5
EPBC-B2	21.2 ± 1.3	24.7 ± 0.5	31.17 ± 0.14	41.7 ± 0.3

4.2. Métodos para la caracterización en fractura

Los materiales objeto de estudio presentaron un comportamiento mecánico diferente dependiendo de la temperatura de ensayo, por lo que se utilizaron métodos de caracterización en fractura adecuados según la respuesta mecánica. Se empleará el Método Elástico y Lineal para los ensayos realizados a temperaturas inferiores a la Tg del etileno, ya que bajo estas condiciones, el copolímero presenta un comportamiento elástico y lineal hasta rotura.

Por otro lado, se tomará como referencia el Método de Múltiples Probetas en los ensayos realizados a temperaturas superiores a las Tgs del polipropileno y del etileno debido al comportamiento dúctil frente a rotura. Pasemos a continuación a describir cada metodología.

4.2.1. Método de múltiples probetas

Desde su desarrollo por Begley y Landes [20], este método se ha convertido en el más utilizado para construir la curva de resistencia de materiales plásticos. Requiere la utilización de tantas probetas como puntos de la curva J-R. Tal como se muestra en la Figura 20, varias probetas idénticas se ensayan hasta diferentes niveles de desplazamiento. Las probetas se descargan y se rompen en condiciones frágiles (alta velocidad y/o baja temperatura) para revelar el incremento de crecimiento estable de grieta. El incremento de longitud de grieta debido a la propagación se mide directamente sobre la superficie de fractura de la probeta. Como el valor de la integral J se obtiene a partir del registro fuerza (P) – desplazamiento (δ) (Figura 20a) de cada ensayo de fractura, se obtiene, para cada probeta, un punto de la curva de resistencia del material (Figura 20b).

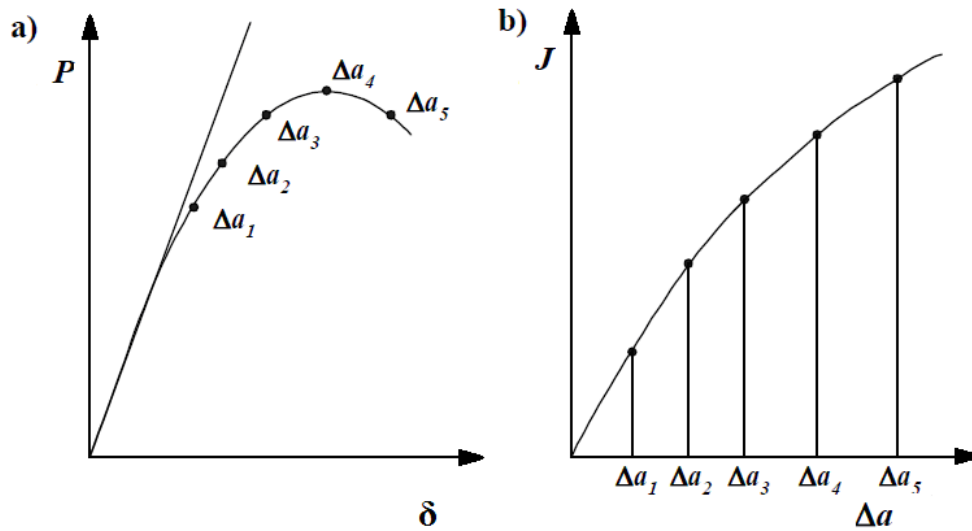


Figura 20. Método de Múltiples Probetas.

Este método se incluye en la norma ASTM D 6068-96 [19] y en el protocolo ESIS titulado “J-Fracture Toughness of Polymers at Slow Speed” [18]. Ambos documentos tratan de reproducir procesos muy parecidos con el fin de conseguir objetivos semejantes, por ello es indiferente describir uno u otro. A continuación se describirá el Método de Múltiples Probetas definido por el protocolo ESIS.

Geometría y tamaño de las probetas

En cuanto al tamaño y geometría de las probetas, se utilizarán probetas de flexión en tres puntos (SENB) (Figura 21). El espesor de la muestra, B , debe ser el máximo posible, y el ancho, W , es generalmente igual al doble del espesor, $W = 2 \cdot B$. Esta configuración maximiza la oportunidad de obtener condiciones de deformación plana en la punta de la grieta.

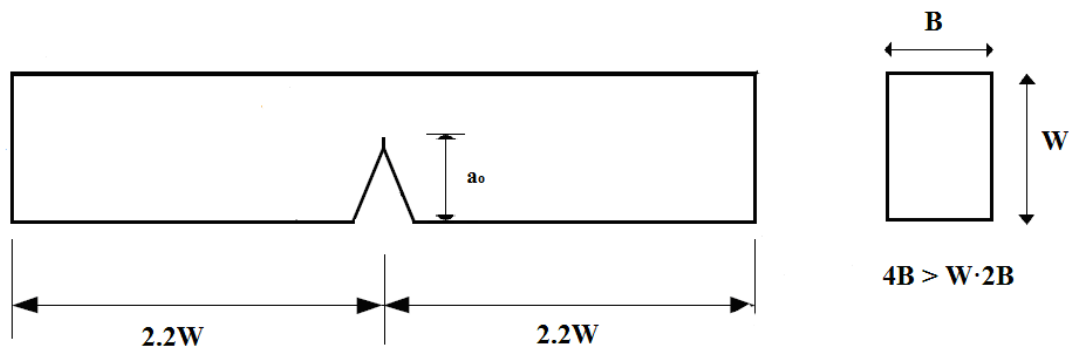


Figura 21. Dimensiones de probetas SENB [18, 19].

En todas las probetas se mecanizó una entalla en forma de V cuyas caras interiores formaban un ángulo de $45^\circ \pm 5^\circ$ y con un radio en la raíz dentro del intervalo de 0.25 ± 0.05 mm. Con la ayuda de

una cuchilla, se insertó una grieta afilada en el centro de la entalla hasta conseguir una longitud final, a_o , comprendida en el intervalo $0.55 \leq a_o/W \leq 0.65$.

Las dimensiones de las probetas utilizadas en el proyecto se muestran en la Figura 22, para EPBC-B1 y B2, y en la Figura 23, para EPBC-A1 y A2.

EPBC-B1 y EPBC-B2

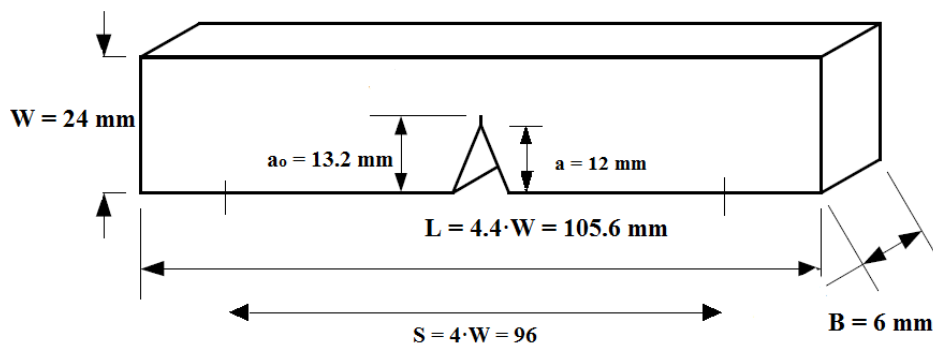


Figura 22. Dimensiones de probetas EPBC-B1 y EPBC-B2.

EPBC-A1 y EPBC-A2

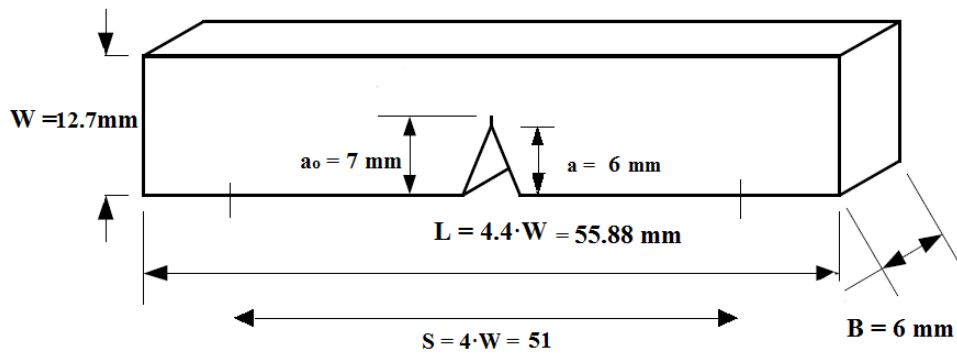


Figura 23. Dimensiones de probetas EPBC-A1 y EPBC-A2.

Procedimiento de ensayo

Al menos siete probetas idénticas han de ser cargadas hasta distintos desplazamientos y se ha de determinar la longitud de crecimiento estable de grieta asociado a cada ensayo. Para ello, se descarga la probeta y se rompe a velocidades de impacto y baja temperatura para determinar tanto la longitud de grieta inicial, a_o , como la cantidad de crecimiento de grieta, Δa .

Medida de la longitud de grieta

La longitud de grieta inicial, a_0 , se determina a partir de la media entre tres medidas equidistantes: $B/4$, $B/2$, y $3B/4$ (Figura 24).

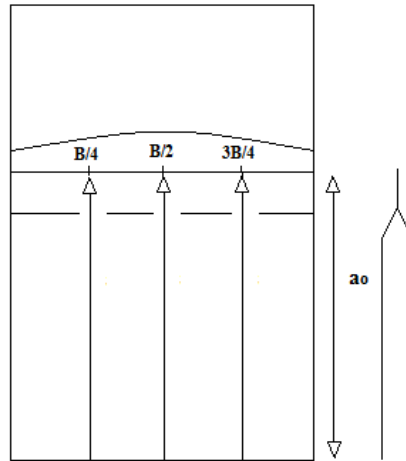


Figura 24. Medida de la longitud de grieta inicial, a_0 [18, 19].

La curva de resistencia al crecimiento de grieta está fuertemente influenciada por la precisión de la medida de la extensión de grieta, Δa . Es por ello que la medición del crecimiento estable de grieta debe ser realizada directamente sobre la superficie de fractura tomando la siguiente consideración: al menos dos probetas deben ser seccionadas por la mitad para comprobar que se está produciendo un auténtico crecimiento de grieta. El incremento de crecimiento estable de grieta producido se mide siguiendo el procedimiento que se muestra en la Figura 25.

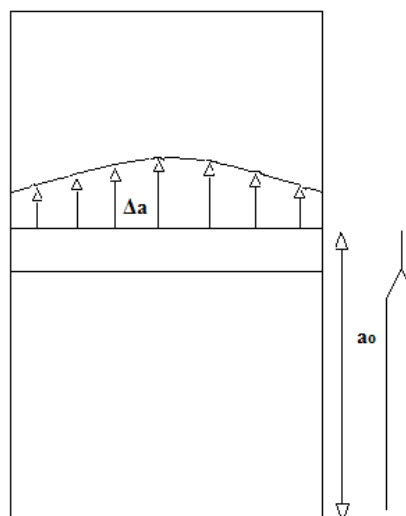


Figura 25. Medida de Δa .

Procedimiento de análisis

El valor de la integral J de cada probeta ensayada viene dado por la ecuación 12, ya comentada anteriormente en la introducción teórica.

Ec. 12

$$J = 2 \frac{U_T}{B \cdot (W - a)}$$

Donde U_T es la energía de fractura que se corresponde al área bajo la curva Fuerza (P)-Desplazamiento (δ). El valor de esta energía tiene en cuenta la energía necesaria para deformar plásticamente y crecer la grieta una determinada cantidad, U , y la energía de indentación del bulón central de aplicación de carga sobre la probeta, U_i .

Ec. 15

$$U_T = U_i + U$$

Para determinar la contribución de la indentación de los puntos de apoyo se realiza un ensayo en condiciones similares a los ensayos de fractura con una probeta de idénticas dimensiones pero sin entalla en la configuración mostrada en la Figura 26, con el fin de obtener una curva Fuerza-Desplazamiento de corrección.

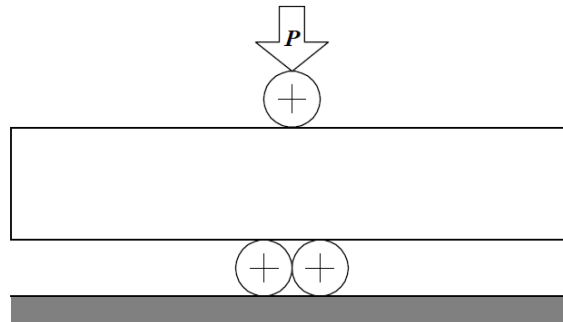


Figura 26. Ensayo de indentación [18, 19]

El área bajo la curva, U_i , (Figura 27) se deberá sustraer al área bajo la curva del ensayo de fractura, U_T , (Figura 28) realizado sobre la probeta entallada para los valores de carga máxima correspondientes.

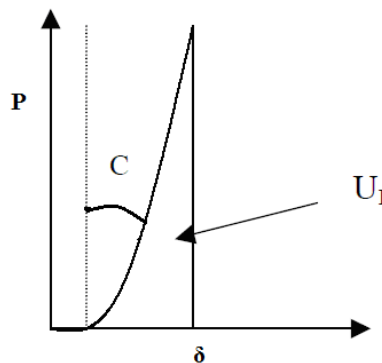


Figura 27. Cálculo de U_i [18, 19].

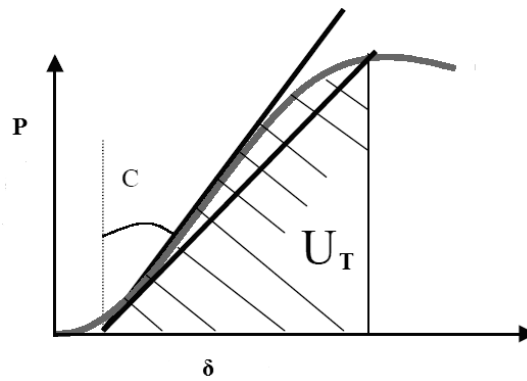


Figura 28. Cálculo de U [18, 19].

Construcción de la curva de resistencia J-R

Al representar parejas de puntos, $J-\Delta a$, se obtiene la curva de resistencia J-R, que representa los valores críticos de la integral J para los sucesivos aumentos del tamaño de grieta. Estos puntos se han de distribuir a lo largo de un intervalo de crecimiento de grieta fijado por la norma, entre 0.05 mm y $\Delta a_{\max} = 0.1 \cdot (W - a_0)$. Un valor de crecimiento de grieta inferior a 0.05 mm resulta muy difícil de medir y por tanto, está sujeto a errores importantes. Más allá de Δa_{\max} , la integral J no representa el campo de tensiones, desplazamientos y deformaciones en el entorno de la fisura. En la Figura 29 se representa un esquema de dicha distribución. El protocolo de ESIS [18] introduce una división del intervalo en cuatro regiones equidistantes e impone que al menos deben existir tres puntos en la primera región, dos puntos en la segunda y uno en el resto de regiones.

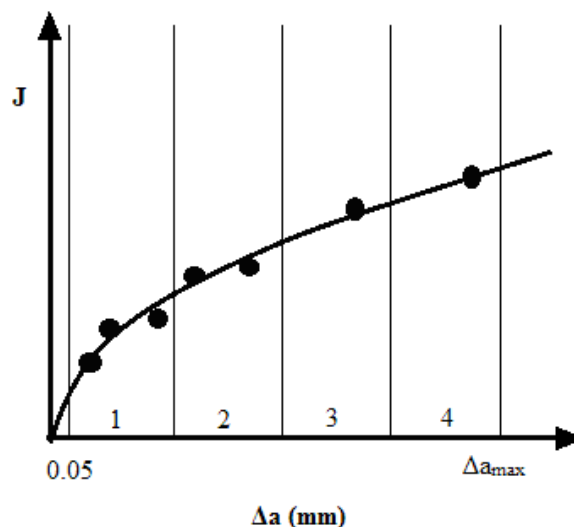


Figura 29. Distribución de los ensayos de fractura para obtener una curva J-R válida [18, 19].

Una vez construida la curva de resistencia se realiza un ajuste de tipo exponencial de los puntos experimentales del tipo $J = C \cdot \Delta a^N$, donde C es una constante y N debe ser menor que 1.

Determinación de la tenacidad de fractura

El valor crítico de la integral J o tenacidad de fractura, J_{IC} , entendido como la energía mínima necesaria para iniciar la propagación de la grieta, se puede determinar de dos maneras. La primera de ellas nos permite obtener una energía específica de iniciación, J_{BL} , como el punto de intersección resultante de la curva de enromamiento

$$\text{Ec. 13} \\ J = 2 \cdot \sigma_y \cdot \Delta a$$

con la curva de resistencia.

En otras ocasiones, para obtener la tenacidad de fractura se define la energía de iniciación de propagación como el valor de la integral J para un avance de grieta $\Delta a = 0.2$ mm que se denomina $J_{0.2}$.

El protocolo de ESIS [18] define la tenacidad de fractura, J_{IC} , como el mínimo de J_{BL} y $J_{0.2}$.

Para determinar si se trabaja en deformación plana, se debe seguir el criterio de tamaño. En deformación plana, J_{IC} es una propiedad intrínseca del material, es decir, es independiente de la geometría, dimensiones y sollicitación.

Si $W, W - a_0, a_0 > 25 \cdot \frac{J_{IC}}{\sigma_y}$, se trabaja bajo condiciones de deformación plana.

Si $W, W - a_0, a_0 < 25 \cdot \frac{J_{IC}}{\sigma_y}$, se dice que J_{IC} es una magnitud que depende de la geometría,

dimensiones y condiciones de ensayo.

4.2.2. Método elástico y lineal

La norma ASTM D5045 [14] y el protocolo ESIS titulado “A Linear Elastic Fracture Mechanics Protocol for determining K_{IC} and G_{IC} for Plastics” [15] recogen el método estándar para caracterizar la tenacidad de fractura, K_{IC} , y la tasa de liberación de energía, G_{IC} , en deformación plana y en modo I para materiales plásticos.

Geometría y tamaño de las probetas

En este método se emplean probetas de flexión en tres puntos (SENB) de igual tamaño y geometría que las probetas empleadas en el método de múltiples probetas (Figura 21, 22 y 23).

Procedimiento de ensayo

El número de ensayos que recomienda la norma para caracterizar un material a unas determinadas condiciones de temperatura y velocidad de sollicitación es de al menos tres.

Las probetas se ensayan a flexión hasta que la probeta rompe, de forma que se registra la carga aplicada en cada momento respecto a la deflexión del punto de aplicación de la carga, obteniendo curvas como la representada en la Figura 30. En el caso ideal, esta curva es lineal hasta el momento de la rotura, en el que la carga cae abruptamente a cero.

Procedimiento de análisis

Para determinar la tenacidad de fractura es preciso obtener inicialmente un valor del factor de intensidad de tensiones condicional denominado K_Q . Para ello, a partir del registro representado en la Figura 30, se dibuja la recta AB (igual a la flexibilidad inicial C), determinada como la relación entre el desplazamiento y la fuerza aplicada (inversa de la pendiente). La recta AB', se obtiene a partir de una flexibilidad un 5% mayor que la de la recta AB. La curva representa el comportamiento de la pieza siendo P_{max} el valor de la carga cuando la pieza rompe. Si este valor está entre las líneas AB y AB', se utilizará para los cálculos posteriores P_{max} . En caso contrario, se utiliza como valor de la carga el punto de intersección entre la recta AB' y la curva denominado, P_Q . Si $P_{max}/P_Q < 1.1$, entonces el valor de P_Q es válido y la no linealidad mostrada en la curva $P-\delta$ cumple las hipótesis de LEFM; y si $P_{max}/P_Q > 1.1$, el ensayo no es válido puesto que esta no linealidad puede deberse a una deformación plástica y/o crecimiento estable de grieta apreciable que hace no aplicable LEFM [14, 15, 21].

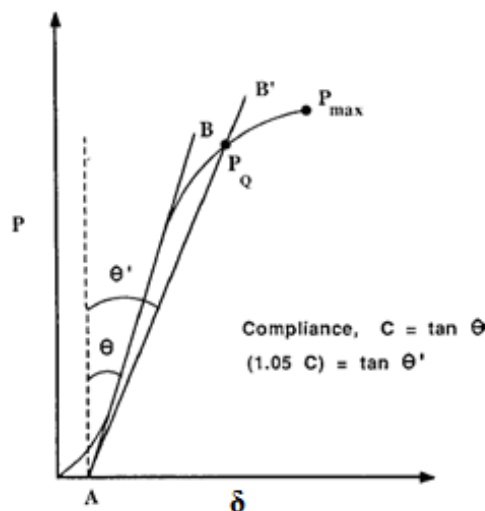


Figura 30. Determinación de P_Q [15].

La medida de la longitud inicial de grieta, a_0 , se realiza de la misma forma que en el apartado anterior. En la mecánica de la fractura elástica y lineal no debe existir crecimiento estable de grieta por lo que no se toman medidas de Δa como en el método de múltiples probetas.

El valor de K_Q queda definido por:

$$\text{Ec. 16} \\ K_Q = \left(\frac{P_Q}{B \cdot W^{1/2}} \right) \cdot f(x)$$

Donde $f(x)$ es un factor de forma que depende de la geometría de las probetas de fractura. Para el caso de probetas SENB, el factor de forma se calcula con la ecuación 17, donde $x = a/W$ y $0 < x < 1$.

$$\text{Ec. 17} \\ f(x) = 6 \cdot x^{1/2} \cdot \frac{[1.99 - x \cdot (1-x) \cdot (2.15 - 3.93 \cdot x + 2.7 \cdot x^2)]}{(1 + 2 \cdot x) \cdot (1-x)^{3/2}}$$

Además, para que el resultado sea considerado válido de acuerdo a este método de ensayo y para comprobar que se cumple el criterio de tamaño, el valor de K_Q calculado debe cumplir la ecuación 18:

$$\text{Ec. 18} \\ w - a, a, B \geq 2.5 \left(\frac{K_Q}{\sigma_Y} \right)^2$$

En caso de que se verifique la ecuación 18, entonces:

$$\text{Ec. 19} \\ K_Q = K_{IC}$$

siendo K_{IC} un valor obtenido en condiciones de deformación plana.

En caso contrario, deben variarse las dimensiones de las probetas hasta que se cumpla el criterio de tamaño.

La tasa de liberación de energía, G_{IC} , está relacionada con K_{IC} a través de la ecuación 6:

$$\text{Ec. 6} \\ K^2 = E' \cdot G$$

Donde $E' = E$ para tensión plana, siendo E el módulo de elasticidad del material; y $E' = \frac{E}{1 - \nu^2}$ para deformación plana, siendo ν el coeficiente de Poisson del material.

4.3. Ensayos de fractura

Se realizaron ensayos de fractura a 23, 0, -40 y -80°C. Se utilizó una máquina electromecánica universal de ensayos mecánicos MTS, modelo Alliance RF/100, en la que la fuerza aplicada se midió con una célula de carga de ± 5 kN. Se empleó control de posición y la velocidad de movimiento del puente fue de 1 mm/min.

4.3.1. Ensayos a temperatura ambiente

Antes de comenzar, se toman medidas de las dimensiones de las probetas: ancho (W), espesor (B) y longitud (L). A continuación se procede a la medición de la humedad relativa y temperatura del ambiente con la ayuda de una sonda termométrica modelo HD 2101.1.

Se utiliza un dispositivo de flexión de tres puntos como el que se muestra en la Figura 31, en el que la distancia entre apoyos o luz es de 51 mm para las probetas EPCB-A1 y EPCB-A2 y de 96 mm para EPCB-B1 y EPCB-B2.



Figura 31. Dispositivo de flexión en tres puntos.

Una vez terminado el ensayo de flexión, se rompen las probetas en nitrógeno líquido para poder tomar mediciones de la longitud de grieta inicial, a_0 , y del crecimiento de grieta producido, Δa . Se realizaron un total de 15 ensayos a temperatura ambiente.

4.3.2. Ensayos criogénicos

Para la realización de ensayos a 0, -40 y 80°C se utiliza la misma máquina electromecánica y para alcanzar dichas temperaturas durante el ensayo se dispone de una cámara climática MTS, modelo 651, conectada a un dewar de nitrógeno líquido como se muestra en la Figura 32.



Figura 32. Montaje experimental de los ensayos criogénicos. Cámara climática conectada a un dewar de nitrógeno líquido.

El tren de carga, formado por el dispositivo de flexión y la probeta, se introduce en la cámara climática. En todo momento, se controla la temperatura del interior de la cámara con la ayuda de una sonda termométrica modelo HD 2101.1.

El proceso de enfriamiento se realiza bajo control de carga y la probeta es sometida a una fuerza de compresión constante de 10 N durante todo el proceso para compensar las contracciones térmicas diferenciales. Una vez alcanzada la temperatura objeto de estudio, el proceso de enfriamiento se prolonga 30 minutos para garantizar la uniformidad de temperatura en la probeta antes de iniciarse el ensayo. El tiempo promedio de ensayo a -40°C y -80°C es de una hora y dos horas, respectivamente.

A continuación se lanza el ensayo de fractura hasta lograr el crecimiento de grieta deseado (Figura 33). En el caso de 0 y -40°C , el ensayo se para y posteriormente se procede a la rotura de las probetas con nitrógeno líquido debido al comportamiento dúctil de todos los materiales a estas temperaturas. En cambio, en el caso de -80°C , el ensayo se lleva hasta rotura debido a su comportamiento elástico y lineal.

Se realizaron un total de 62 ensayos criogénicos.

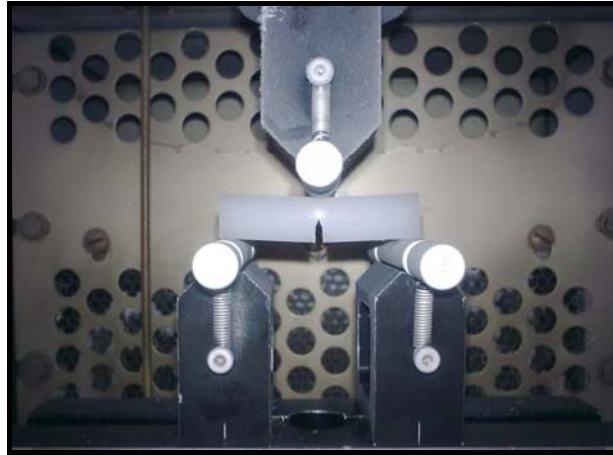


Figura 33. Probeta cargada hasta un determinado nivel de desplazamiento. Procedimiento utilizado para obtener las curvas J-R según el método de múltiples probetas.

Para determinar la contribución de la indentación de los puntos de apoyo se realiza un ensayo en condiciones similares a los ensayos de fractura pero con el dispositivo que se muestra en la Figura 34, con el fin de obtener una curva Fuerza-Desplazamiento de corrección.

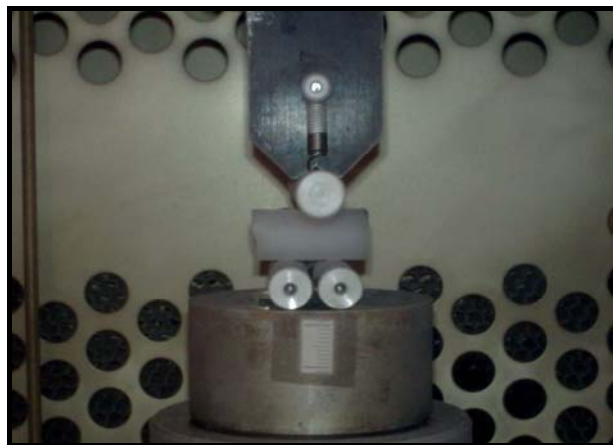


Figura 34. Configuración de ensayo de indentación.

Después de los ensayos se procede a la medición de a_0 y Δa mediante una lupa (Leyca) y un software de análisis de imagen (Image Pro Plus).

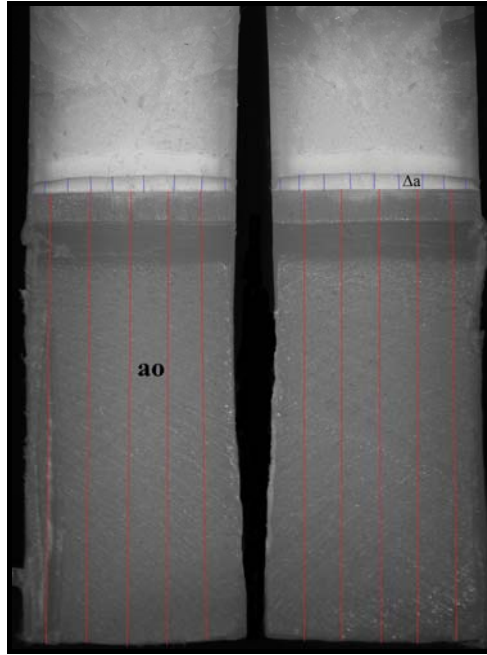


Figura 35. Medida de a_0 y Δa mediante lupa y un software de captación y análisis de imagen.

4.4. Análisis fractográfico

Para analizar los mecanismos de deformación y rotura responsables del fallo mecánico, se realizó un análisis de las superficies de fractura de las probetas ensayadas a cada una de las temperaturas de ensayo. Para ello se empleó un microscopio electrónico de barrido, Hitachi S-3400N.

Los copolímeros en bloque etileno-propileno son materiales aislantes, por lo que es necesaria una preparación previa de su superficie. Las muestras se someten a un metalizado, que consiste en la deposición de un material conductor. Mediante la técnica de sputtering, se realiza un recubrimiento con una fina capa de oro dopada con paladio, Au(Pd). Para ello se aplica una intensidad de 30 mA durante 120 segundos en el equipo BALTEC SCD-005 Sputter Coater. El espesor de la fina capa de material obtenida con estas condiciones de operación es del orden de 15 nm. Éste es el idóneo, puesto que permite someter a la muestra al haz de electrones sin que ésta se cargue y es lo suficientemente fino como para poder observar la topografía real de la muestra analizada.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo se ha dividido en tres partes: curvas resistencia J-R, efecto de la temperatura y efecto de los parámetros estructurales como contenido en etileno y peso molecular.

5.1. Curvas de resistencia J-R

En las Figuras 36, 37, 38 y 39 se representan las curvas fuerza (P) – desplazamiento del punto de aplicación de carga (δ) de los ensayos de fractura realizados a 23, 0, -40 y -80°C para EPBC-A1, EPBC-A2, EPBC-B1 y EPBC-B2, respectivamente.

La respuesta mecánica es claramente no lineal para aquellas temperaturas por encima de la T_g de la fase etilénica, es decir, a 23, 0 y -40°C, por lo que la aproximación adecuada para caracterizar el comportamiento a fractura es la Mecánica de la Fractura Elastoplástica. Es importante mencionar que ninguna de las probetas se llevó a rotura a estas temperaturas (marcadas con una flecha, ↓, en la Figuras 36-39) puesto que se aplicó la metodología de múltiples probetas para construir la curva de resistencia J-R y de ahí la correspondiente tenacidad de fractura, J_{IC} . También es de destacar el comportamiento dúctil a 0 y -40°C, a pesar de tratarse de temperaturas que están por debajo de la T_g PP, ~ 12-19°C (Tabla 1). Este comportamiento no lineal es debido a las partículas de la fase etilénica, las cuales tienen capacidad de deformarse plásticamente dentro de una matriz vítrea por encontrarse por encima de su T_g (T_g ET ~ - 50°C) (Tabla 1).

Por el contrario, el registro P - δ asociado a -80°C de todos los materiales analizados fue elástico y lineal hasta rotura por tratarse de una temperatura por debajo de las T_g s de estos copolímeros (marcada por un asterisco, *, en las Figuras 36-39). A esta temperatura de ensayo, se aplicó la aproximación de la Mecánica de la Fractura Elástica y Lineal para determinar la tenacidad de fractura, K_{IC} , y la tasa de liberación de energía, G_{IC} .

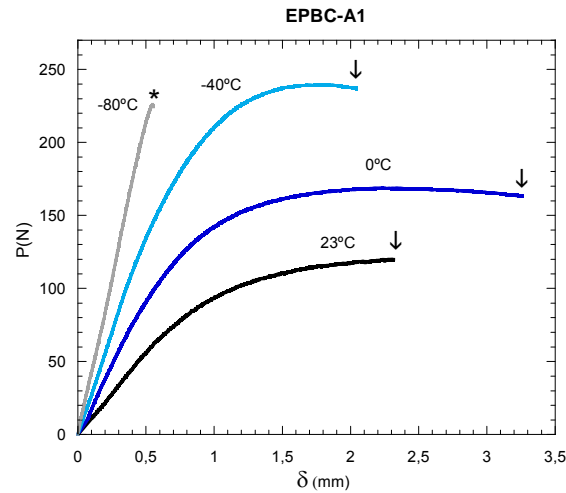


Figura 36. Curva P- δ de EPBC-A1 a 23, 0, -40 y -80°C. El asterisco en las curvas, *, indica que el ensayo fue llevado a rotura, mientras que la flecha, \downarrow , señala el punto de parada del ensayo sin llegar a rotura.

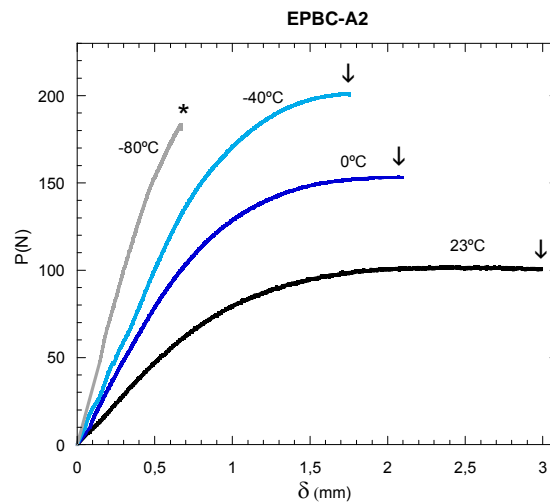


Figura 37. Curva P- δ de EPBC-A2 a 23, 0, -40 y -80°C. El asterisco en las curvas, *, indica que el ensayo fue llevado a rotura, mientras que la flecha, \downarrow , señala el punto de parada del ensayo sin llegar a rotura.

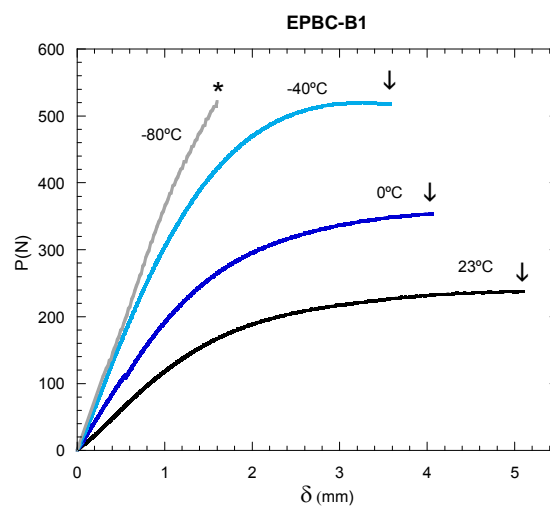


Figura 38. Curva P- δ de EPBC-B1 a 23, 0, -40 y -80°C. El asterisco en las curvas, *, indica que el ensayo fue llevado a rotura, mientras que la flecha, \downarrow , señala el punto de parada del ensayo sin llegar a rotura.

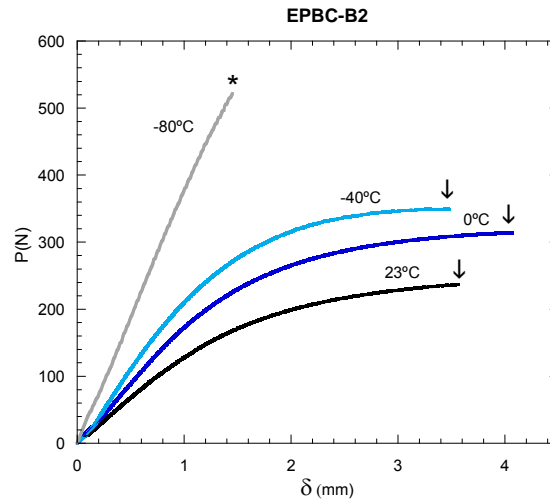


Figura 39. Curva P- δ de EPBC-B2 a 23, 0, -40 y -80°C. El asterisco en las curvas, *, indica que el ensayo fue llevado a rotura, mientras que la flecha, ↓, señala el punto de parada del ensayo sin llegar a rotura.

La Figura 40 muestra las curvas de resistencia a 23, 0 y -40°C del copolímero EPBC-B2, así como los correspondientes ajustes potenciales. La gráfica se ha dividido en cuatro sectores mostrando que los puntos siguen la distribución de crecimiento estable de grieta que dictan las normativas [18, 19]. En esta gráfica se observa la evolución típica que siguen las curvas de resistencia al disminuir la temperatura. La curva a 23°C está ligeramente por encima de la de 0°C y ésta, a su vez, por encima de la de -40°C. Además, las diferencias entre las curvas a 23 y 0°C son muy pequeñas debido a que ambas temperaturas están muy próximas a la temperatura de transición de la matriz de PP, T_g PP = 12.4 °C (Tabla 1). En cambio, la temperatura de ensayo a -40°C está muy por debajo de la T_g del PP, de ahí las diferencias más significativas con las otras dos temperaturas de ensayo más elevadas.

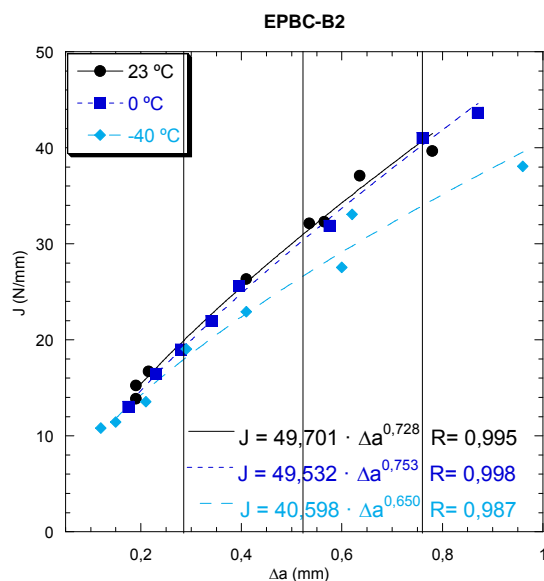


Figura 40. Curva J-R del EPBC-B2 para 23, 0 y -40°C.

En el caso del EPBC-B1 (Figura 41) se puede observar que la diferencia fundamental con respecto al de EPBC-B2 es que la curva J-R correspondiente a la temperatura de 23°C se encuentra ligeramente por debajo de la curva J-R correspondiente a 0°C. La proximidad de las temperaturas de ensayo de 23 y 0°C con respecto a la TgPP, ~12°C, puede ser la causa de este comportamiento. La curva de resistencia a -40°C se encuentra por debajo de las curvas de resistencia a 23 y 0°C.

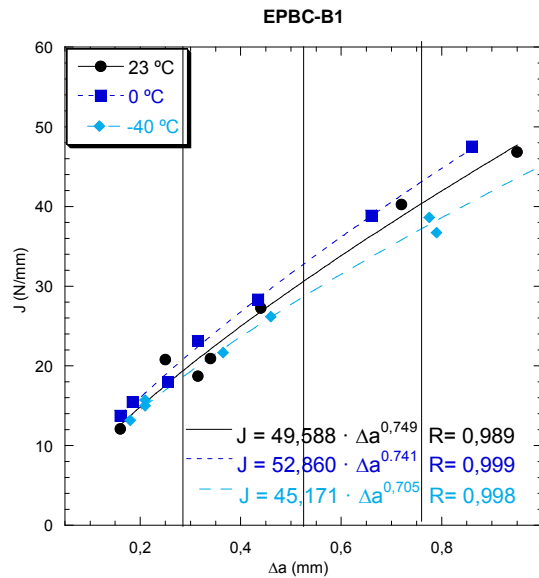


Figura 41. Curva J-R del EPBC-B1 para 23, 0 y -40°C.

La Figuras 42 y 43 muestran las curvas de resistencia a 23, 0 y -40°C de los copolímeros EPBC-A1 y EPBC-A2, respectivamente. Estos materiales, de menor peso molecular, se caracterizaron por presentar las curvas de resistencia J-R a 0°C por encima de las de 23 y -40°C, siendo las de 23°C las de menor capacidad resistente en ambos casos.

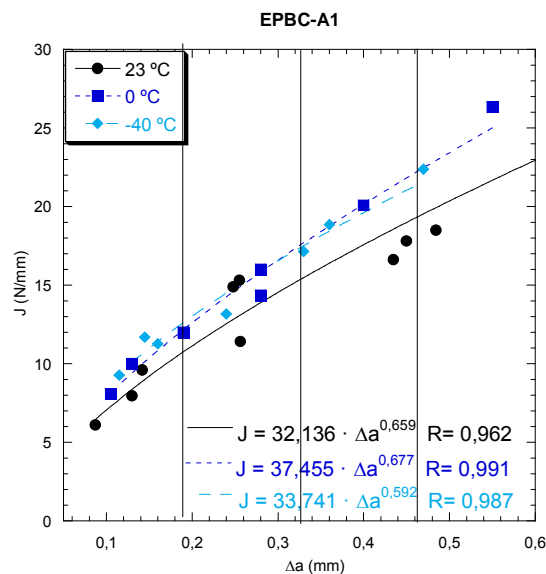


Figura 42. Curva J-R del EPBC-A1 para 23, 0 y -40°C.

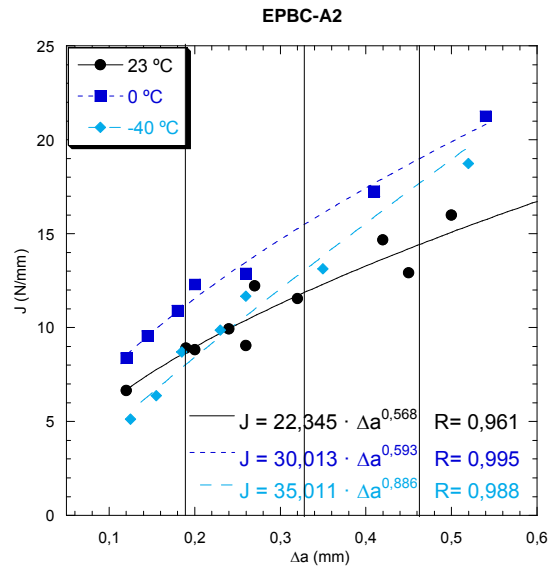


Figura 43. Curva J-R del EPBC-A2 para 23, 0 y -40°C.

5.2. Efecto de la temperatura

La Figura 44 muestra la evolución con la temperatura de la energía necesaria para iniciar la propagación de la grieta (o tenacidad de fractura), J_{IC} , para EPBC-A1, EPBC-A2, EPBC-B1 y EPBC-B2. En los copolímeros ensayados a -80°C, se determinó la tasa de liberación de energía, G_{IC} , aplicando la Mecánica de la Fractura Elástica y Lineal. G_{IC} es comparable a J_{IC} ya que $J_{IC} = G_{IC}$ para un comportamiento elástico y lineal [12]. Sólo los valores de tenacidad de fractura a -80°C se encuentran en condiciones de deformación plana (ecuación 18). A las demás temperaturas de ensayo, 23, 0 y -40°C ningún valor de J_{IC} de ningún material verificó el criterio que garantiza condiciones de deformación plana y la independencia de los resultados con la geometría (ecuación 14). Aún así, los resultados de tenacidad obtenidos a las distintas temperaturas son comparables porque se obtuvieron sobre probetas del mismo espesor, 6 mm.

Del análisis de la Figura 44, se derivan dos conclusiones para todos los copolímeros estudiados. La primera es que la tenacidad de fractura a 0°C y a -40°C mantiene valores análogos a los de 23°C (EPBC-B1 y EPBC-B2) o bien aumenta ligeramente (EPBC-A1 y EPBC-A2). La segunda es que la tenacidad de fractura a -80°C cae abruptamente.

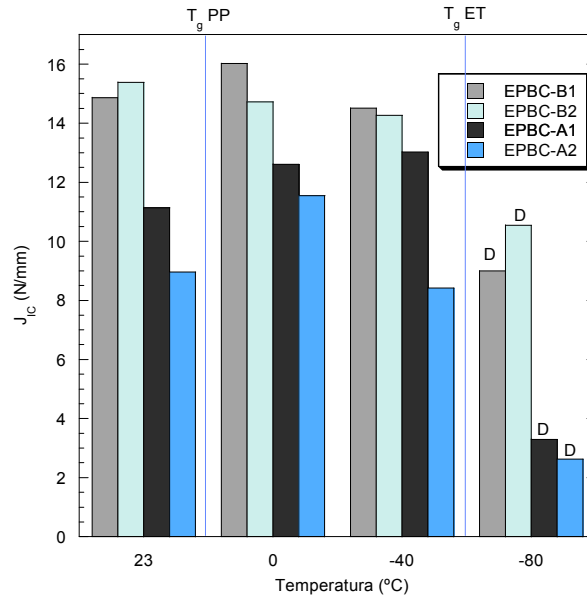


Figura 44. Evolución de J_{IC} con la temperatura. La letra “D” indica que los valores de tenacidad verifican el criterio de tamaño (ecuación 18).

Como puede observarse, tenemos comportamientos muy diferentes dependiendo de que nos encontremos por encima de las Tgs de estos copolímeros, en el intervalo comprendido entre la Tg PP y la Tg ET, o bien muy por debajo de las dos Tgs de estos materiales.

Pasemos a describir detalladamente el comportamiento a fractura en cada una de estas regiones ayudándonos de las superficies de fractura de EPBC-B2 y EPBC-A2. Por encima de las Tgs de estos copolímeros, a 23°C, los valores de tenacidad obtenidos son análogos a aquellos encontrados en la literatura para materiales similares e idénticas configuraciones de ensayo [22].

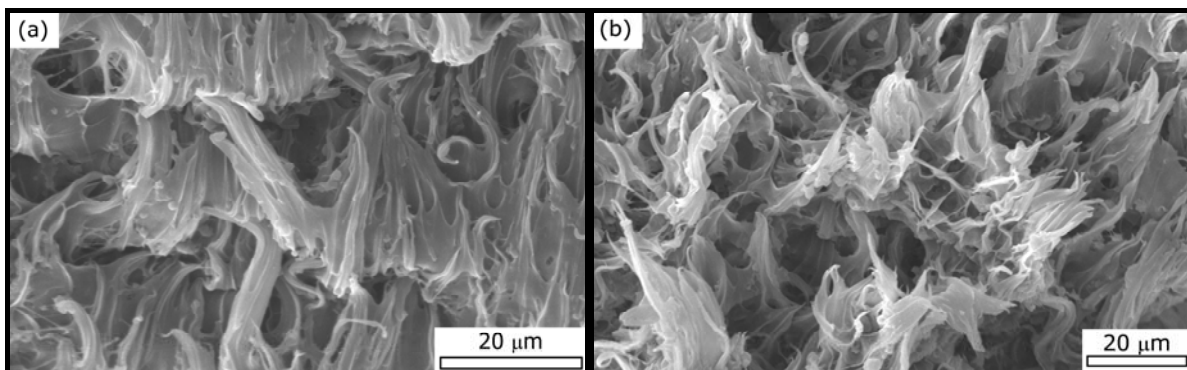


Figura 45. Superficies de fractura asociadas a la región de crecimiento estable de grieta obtenidas de los ensayos de tenacidad en probetas SENB a 23°C mediante microscopía electrónica de barrido: (a) EPBC-B2 y (b) EPBC-A2.

Las Figuras 45a y 45b muestran la morfología de la región asociada al crecimiento estable de grieta obtenida en los ensayos a 23°C de EPBC-B2 y EPBC-A2, respectivamente.

Es importante mencionar que todos los copolímeros se vieron afectados por una zona de intenso emblanquecimiento por tensión en la punta de la fisura debido a deformación plástica previa al inicio de la propagación de la fisura. A pesar de las diferencias en los valores de tenacidad a 23°C entre estos dos materiales, éstas no se trasladaron a las superficies de fractura a esta temperatura. Cualitativamente la apariencia de las superficies de fractura mostró una rotura formada por desgarro dúctil de filamentos tras haber sido previamente alargados y orientados en la dirección perpendicular a la de propagación de la grieta [23]. La secuencia de deformación y rotura fue la siguiente durante el proceso de carga, inicialmente se nuclean pequeñas cavidades en los puntos más débiles de los copolímeros como son la frontera entre las partículas etilénicas y la matriz de PP o las zonas entre esferulitas en la matriz de PP. Estos huecos crecen manteniendo la coherencia por “puentes fibrilares” o ligamentos de PP que se orientan y deforman plásticamente. La nucleación y crecimiento de este mecanismo de fallo ocurre en la región de emblanquecimiento que se desarrolla en el frente de grieta y antes de que ésta comience a propagarse.

Las Figuras 46a y 46b muestran la sección de la probeta afectada por un intenso emblanquecimiento justo en el frente de grieta. Las micrografías revelan el crecimiento de huecos alrededor de las partículas etilénicas. Al ir aumentando la deformación, los ligamentos de PP se deforman plásticamente cada vez más hasta que se inicia una grieta estable, propagándose a través de las uniones o “puentes” formados por los filamentos de PP, dando lugar a esta morfología fibrosa formada por ligamentos rotos y deformados plásticamente (Figura 45).

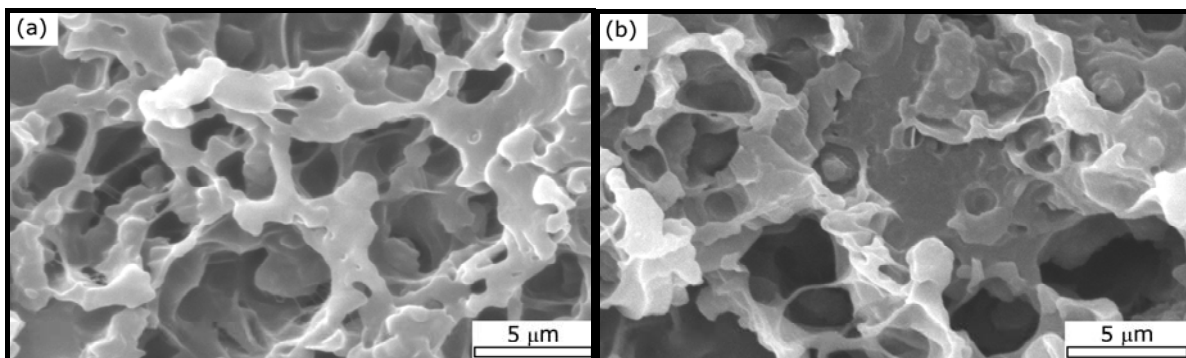


Figura 46. Zona de emblanquecimiento por tensión en el frente de grieta obtenida sobre las superficies de fractura de los ensayos de tenacidad en probetas SENB a 23°C mediante microscopía electrónica de barrido: (a) EPBC-B2 y (b) EPBC-A2.

El análisis de las superficies de fractura de las probetas de EPBC-B2 y EPBC-A2 a 0°C (Figura 47) y -40°C (Figura 48) nos indican las razones por las que a estas temperaturas de ensayo y bajo condiciones cuasi-estáticas se observó una respuesta mecánica no lineal muy pronunciada (Figuras

37 y 39) a pesar de estar por debajo de la T_g de PP y, por tanto, presentando la matriz un comportamiento vítreo.

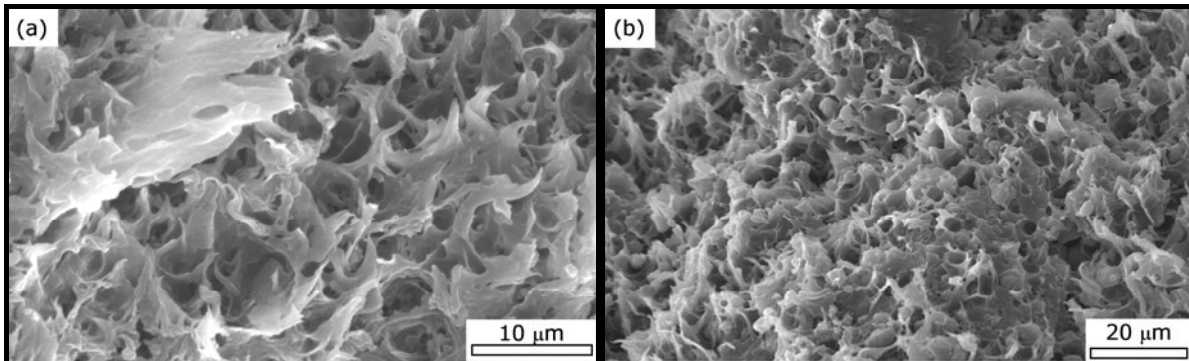


Figura 47. Superficies de fractura asociadas a la región de crecimiento estable de grieta obtenidas de los ensayos de tenacidad en probetas SENB a 0 °C mediante microscopía electrónica de barrido: (a) EPBC-B2 y (b) EPBC-A2.

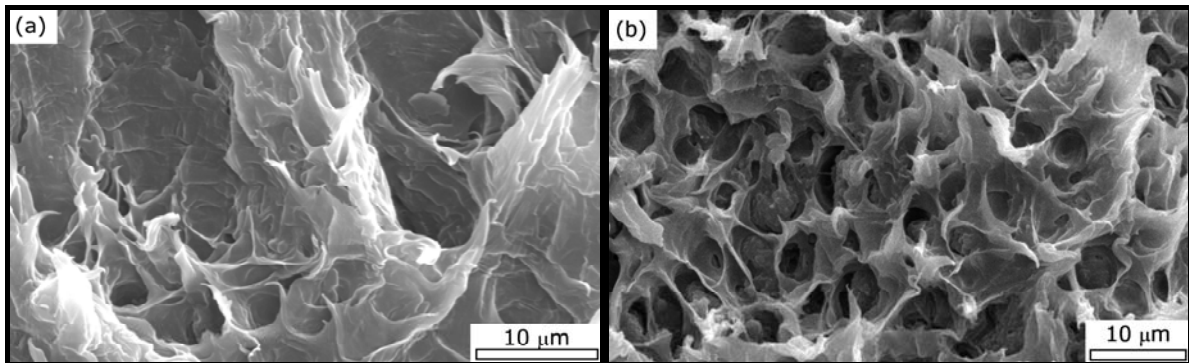


Figura 48. Superficies de fractura asociadas a la región de crecimiento estable de grieta obtenidas de los ensayos de tenacidad en probetas SENB a -40 °C mediante microscopía electrónica de barrido: (a) EPBC-B2 y (b) EPBC-A2.

A 0°C, ambos copolímeros presentan un desgarro dúctil (Figura 47), aunque el grado y extensión de los filamentos de la matriz de PP deformados plásticamente es menos acentuado que a 23°C (Figura 45). Además, es visible la presencia de huecos a través del desgarro dúctil de la matriz de PP. A esta temperatura, el comportamiento en fractura está regido por las partículas etilénicas: estas partículas elastoméricas actúan como concentradores de tensión y liberan la deformación volumétrica mediante cavitación, fenómeno localizado tanto en la intercara matriz-partícula como dentro de las propias partículas elastoméricas. Esto induce la deformación plástica de la matriz de PP que rodea a las partículas a pesar de que la primera se encuentra en estado vítreo [11,24], y con propiedades mecánicas a 0°C superiores a las de 23°C (Tabla 2).

Las superficies de fractura a -40°C de ambos copolímeros también evidenció desgarro dúctil en la matriz de PP al igual que la presencia de cavidades asociadas a las partículas etilénicas (Figura 48). Sin embargo, el flujo plástico de la matriz a -40°C es menos pronunciado que a 0°C (Figura 47). El mecanismo de fallo es el mismo que el descrito para 0°C, siendo las partículas etilénicas las

responsables de la mejora de tenacidad a -40°C . Además, la deformación plástica a -40°C de la matriz de PP es más difícil de inducir por las partículas elastoméricas debido a las mejores propiedades mecánicas de la matriz a -40°C que a 0°C (Tabla 2).

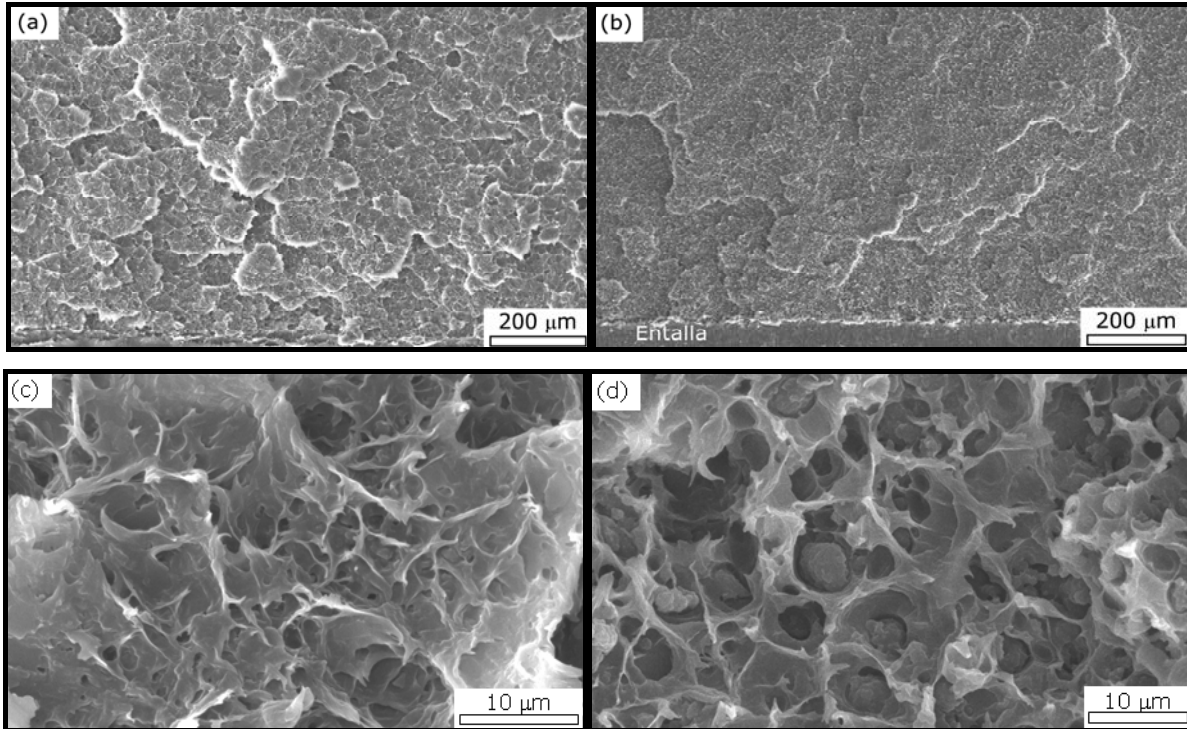


Figura 49. Superficies de fractura asociadas a la zona próxima a la entalla obtenidas de los ensayos de tenacidad en probetas SENB a -80°C mediante microscopía electrónica de barrido: (a) y (c) EPBC-B2 y (b) y (d) EPBC-A2.

En relación a las superficies de fractura de las probetas ensayadas a -80°C (Figura 49a y 49b), la apariencia es completamente frágil, con superficies muy planas. Esto está de acuerdo con el comportamiento mecánico elástico y lineal hasta rotura (Figura 37 y 39). Esto es debido a que nos encontramos por debajo de la T_g de PP y de la fase etilénica, y por tanto, ambas fases presentan un comportamiento vítreo. A pesar de la planitud de las superficies, un examen a mayor número de aumentos (Figura 49c y 49d) evidenció la presencia de una pequeña zona de deformación plástica, en donde se observa un desarrollo prematuro de la cavitación de las partículas elastoméricas.

Todo este análisis fractográfico ayuda a corroborar el hecho de que los valores de tenacidad obtenidos en el intervalo de temperaturas comprendido entre la T_g de la matriz de PP, $\sim 12-18^{\circ}\text{C}$, y la T_g de las partículas etilénicas, $\sim -50^{\circ}\text{C}$, sean similares o incluso ligeramente superiores a los encontrados a 23°C en todos los copolímeros (Figura 44). Esto puede atribuirse a la mejora en la eficacia de los mecanismos de disipación de energía inducidos por las partículas elastoméricas inmersas en la matriz de PP en estado vítreo, con propiedades mecánicas cada vez más mejoradas a medida que disminuye la temperatura (Tabla 2). Este comportamiento en fractura de los copolímeros

a 0°C y -40°C puede asemejarse al mostrado por las mezclas físicas epoxy/modificador, donde el comportamiento inherentemente frágil de la resina puede mejorarse insertando tanto modificadores elastoméricos [25-27] como copolímeros termoplásticos [28].

5.3. Efecto de los parámetros estructurales: contenido en etileno y peso molecular

5.3.1. Efecto del contenido en etileno

Para evaluar la influencia del contenido de etileno en las propiedades de fractura, en la Figura 50 se ha representado la tenacidad de fractura a 23°C en función del contenido en etileno. En esta gráfica se ha incluido la tenacidad de fractura a 23°C de un polipropileno homopolímero procesado por moldeo por inyección y con dimensiones análogas a EPBC-A1 y EPBC-A2 [29].

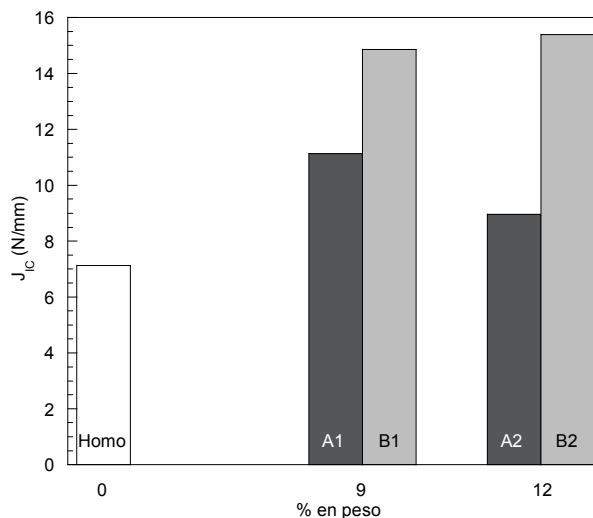


Figura 50. Influencia del contenido en etileno en la tenacidad de fractura a 23°C.

Como se puede apreciar, el aumentar el contenido en etileno conlleva un aumento en la tenacidad con respecto al valor del PP homopolímero del 57% y del 110% para los copolímeros con un 9% en peso de etileno, EPBC-A1 y EPBC-B1, respectivamente; y del 28% y 120% para los materiales con un 12% en peso de etileno, EPBC-A2 y EPBC-B2, respectivamente.

El aumento diferente en la tenacidad para los copolímeros con mismo contenido en etileno (serie 1 y 2) es debido a las diferencias en el peso molecular.

Esta mejora en la tenacidad de los copolímeros con respecto al PP homopolímero se debe a los mecanismos de disipación de energía inducidos por las partículas elastoméricas. Estas partículas actúan como concentradores de tensiones induciendo mecanismos de disipación de energía en

forma de deformación plástica (múltiples bandas de cizalladura) en la matriz de PP que las rodea [8, 23, 30].

Las Figuras 51 y 52 muestran la evolución de las curvas de resistencia con el contenido de etileno a 0°C y -40°C, respectivamente. Se ha representado separadamente esta evolución para los copolímeros con menor peso molecular, serie A, en las Figuras 51.a y 52.a, y para los de mayor peso molecular, serie B, en las Figuras 51.b y 52.b. Como puede observarse, independientemente de la temperatura y del peso molecular, un contenido en etileno del 12% en peso hace que la curva de resistencia sea análoga a la del 9% en peso. Esto se traduce también en parecidos valores de tenacidad de fractura entre los copolímeros con 12% en peso de etileno y los de 9% (Figura 44).

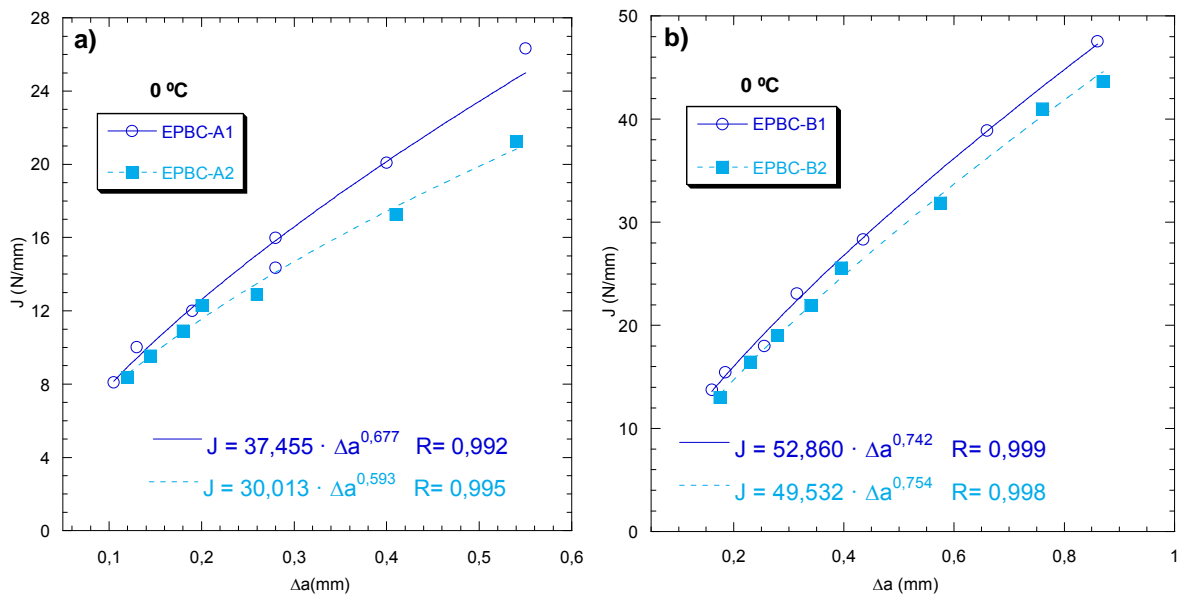


Figura 51. Curvas de resistencia J-R de (a) serie A y (b) serie B a 0°C.

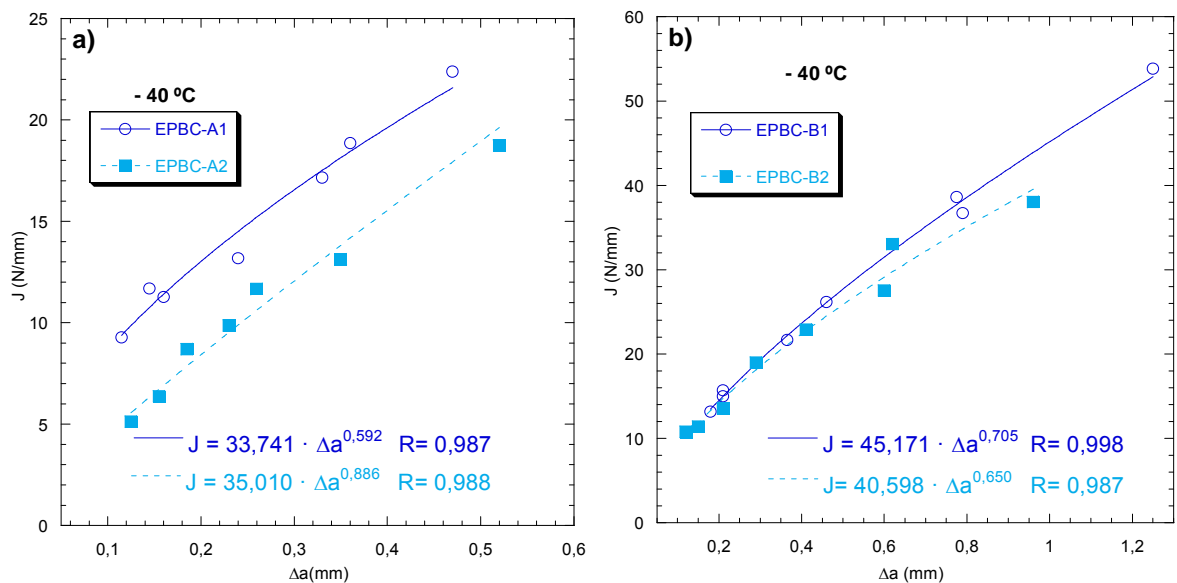


Figura 52. Curvas de resistencia J-R de (a) serie A y (b) serie B a -40°C.

Por debajo de las dos T_gs de estos copolímeros, es decir, a -80°C, tampoco se observaron diferencias apreciables entre la tenacidad de fractura de las muestras con 9% en peso de etileno de aquellas con un 12% en peso de etileno (Figura 44).

La evolución de la tenacidad de fractura con el contenido de etileno para las dos series de copolímeros analizadas (menor peso molecular, serie A; y mayor peso molecular, serie B) a 23, 0, -40 y -80 °C, nos muestra que para los contenidos en etileno analizados, de un 9 y 12% en peso, las diferencias no son significativas. Parece que un contenido en peso superior al 9% no permite obtener mejoras significativas en la tenacidad de fractura con respecto a los copolímeros con 12% en peso.

5.3.2. Efecto del peso molecular

Las Figuras 53 muestran la evolución de la tenacidad de fractura con el peso molecular a 23, 0, -40 y -80°C, para los materiales con 9% en peso en etileno (serie 1) y para los copolímeros con 12% en peso de etileno (serie 2), respectivamente.

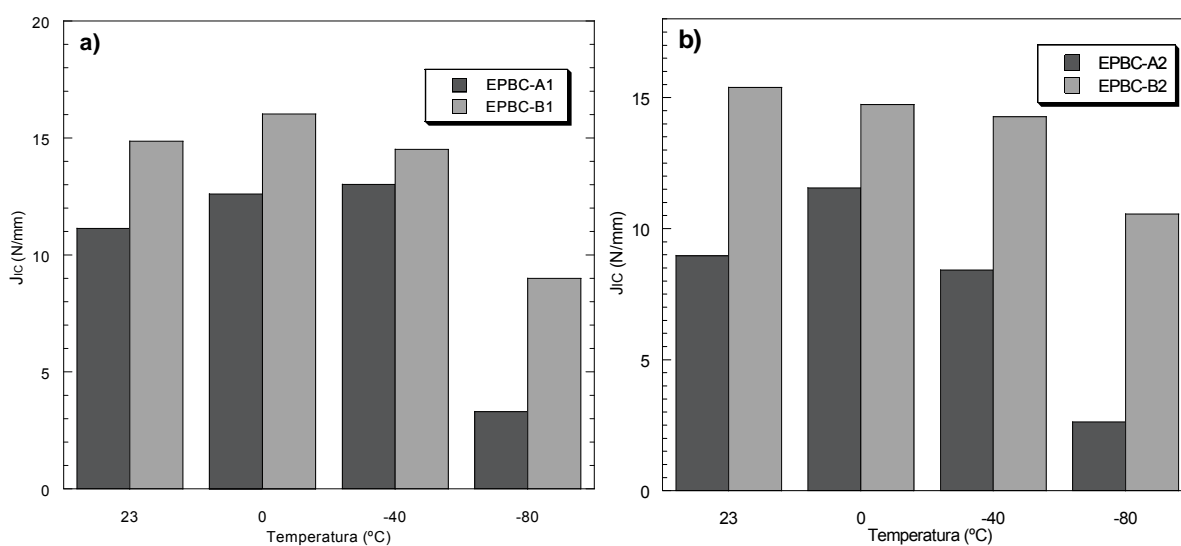


Figura 53. Efecto del peso molecular en probetas con 9% en etileno (serie 1) y 12% (serie 2).

Como puede apreciarse, independientemente de la temperatura, la tenacidad de fractura es mayor cuanto mayor es el peso molecular (la serie B posee valores de J_{IC} superiores a los de la serie A). Este comportamiento se traslada también a las correspondientes curvas de resistencia J-R. (Figuras 54 y 55)

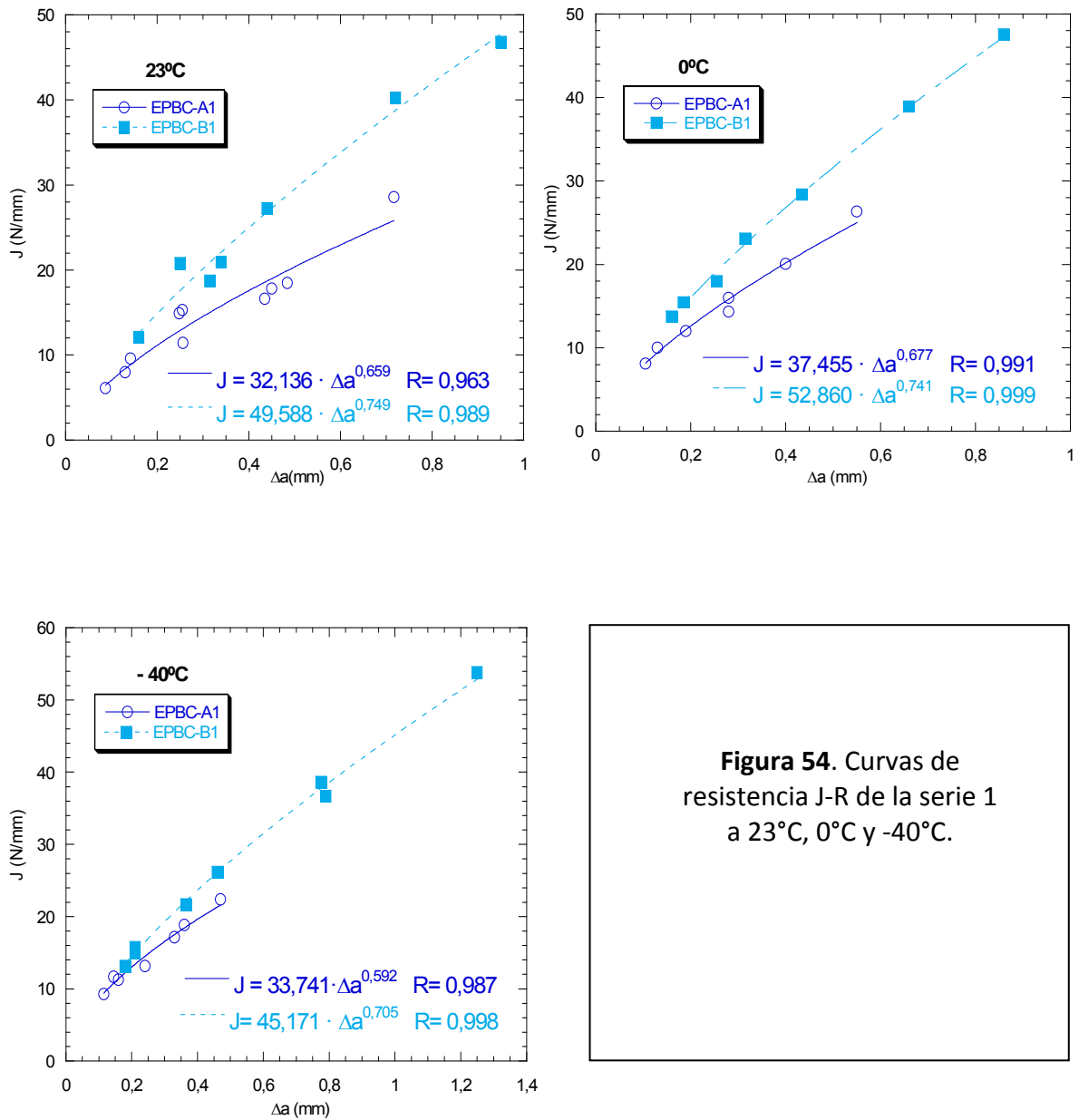


Figura 54. Curvas de resistencia J-R de la serie 1 a 23°C, 0°C y -40°C.

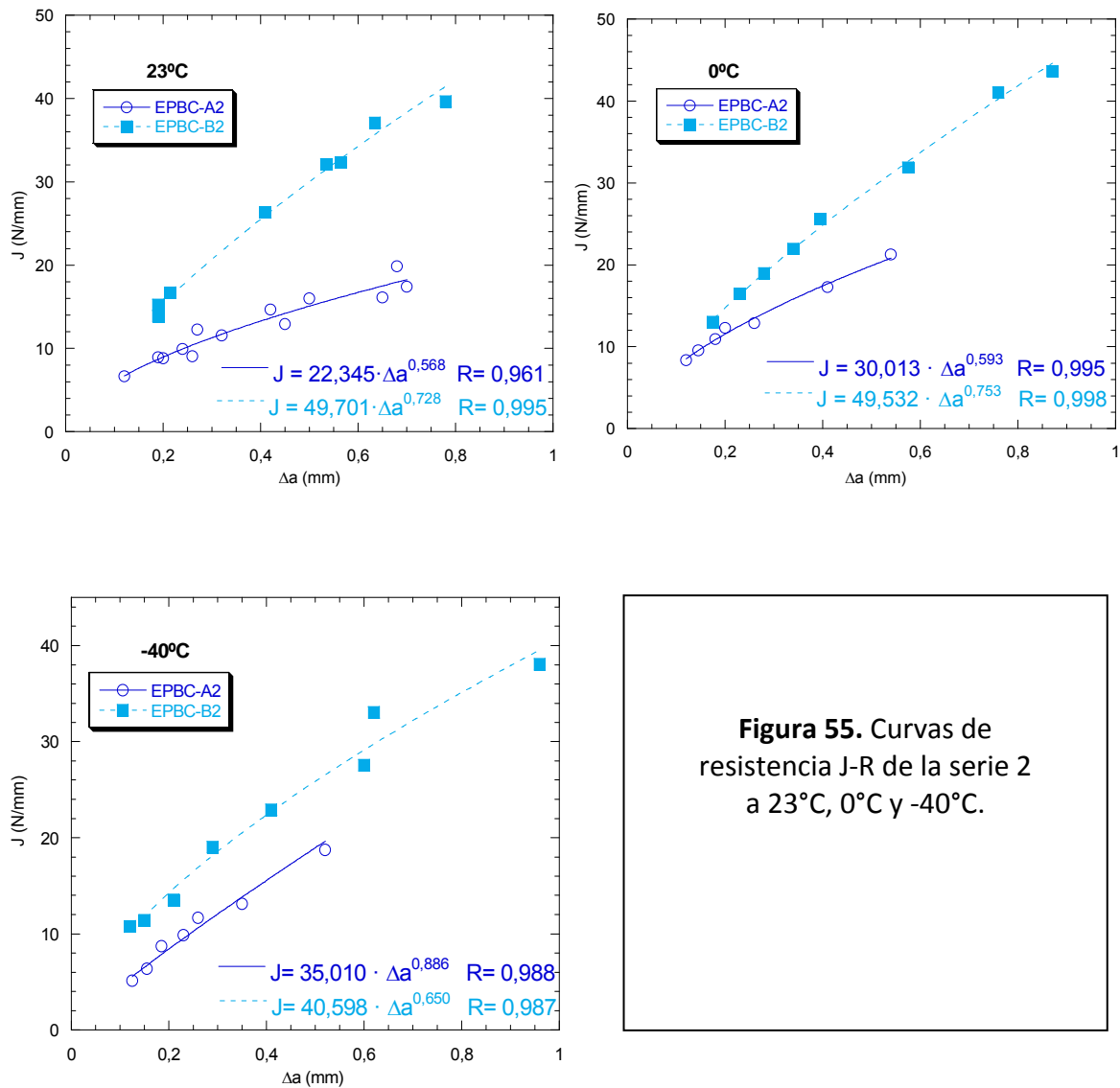


Figura 55. Curvas de resistencia J-R de la serie 2 a 23°C, 0°C y -40°C.

Las curvas correspondientes a los materiales con mayor peso molecular siempre se encuentran por encima de las de menor peso molecular para todas las temperaturas (23, 0, -40 y -80°C (Figura 53)) para los copolímeros con 9% en peso en etileno (Figura 54) y con 12% en peso en etileno (Figura 55). Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos por Avella et al [31] y Sugimoto et al [32], los cuales observaron cómo la resistencia mecánica de los aglomerados de fibrillas que producen el desgarro dúctil en la matriz, y que están constituidos mayoritariamente por fase amorfa, aumenta con el peso molecular. Este incremento en la resistencia de los filamentos se traducía en un aumento en la tenacidad de fractura del polímero.

En el caso del análisis fractográfico llevado a cabo en función de la temperatura sobre EPBC-B2 y A2, que son materiales con 12% en peso de etileno y distinto peso molecular, sólo se pudo revelar diferencias cualitativas. Parece que el desgarro dúctil sufrido por el material con mayor peso molecular, EPBC-B2, (Figura 45a, 47a, 48a y 49a) es más pronunciado que en el caso del copolímero con menor peso molecular, EPBC-A2, (Figura 45b, 47b, 48b y 49b) en todas las temperaturas analizadas.

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Al evaluar el comportamiento en fractura de cuatro copolímeros en bloque etileno-propileno con distintos parámetros estructurales en función de la temperatura se extraen las siguientes conclusiones:

- De las curvas P- δ obtenidas en los ensayos se deduce que la respuesta mecánica es claramente no lineal para aquellas temperaturas por encima de la Tg de la fase etilénica, es decir, a 23, 0 y -40°C. El comportamiento no lineal por debajo de la TgPP, a 0 y -40 °C, es debido a las partículas de la fase etilénica, las cuales tienen capacidad de deformarse plásticamente dentro de una matriz vítrea/rígida. Por el contrario, el registro P- δ asociado a -80°C, por debajo de las Tgs de estos copolímeros, fue en todos los materiales elástico y lineal hasta rotura.
- Del análisis de la tenacidad de fractura en función de la temperatura se ha observado que la tenacidad de fractura a 0°C y a -40°C, mantiene valores análogos a los de 23°C (EPBC-B1 y EPBC-B2) o bien aumenta ligeramente (EPBC-A1 y EPBC-A2) y, a -80°C, que cae abruptamente. El análisis fractográfico a 0°C y -40°C reveló que los mecanismos de disipación de energía responsables del fallo mecánico son más efectivos cuando las partículas elastoméricas inducen mecanismos de deformación plástica en la matriz vítrea de PP, la cual presenta mejores propiedades mecánicas a estas temperaturas que a 23°C. En cambio a -80°C, las dos fases se encuentran en estado vítreo por lo que la fragilidad y ausencia de mecanismos de deformación plástica conlleva una disminución en la tenacidad de fractura.
- La evolución de la tenacidad de fractura con el contenido de etileno a 23, 0, -40 y -80 °C, nos muestra que para los contenidos en etileno analizados, de un 9 y 12% en peso, las diferencias no son significativas. Parece que un contenido en peso superior al 9% no permite obtener valores superiores en la tenacidad de fractura.
- El aumento de tenacidad de los copolímeros con respecto al PP homopolímero se debe a los mecanismos de disipación de energía inducidos por las partículas elastoméricas. Estas partículas elastoméricas actúan como concentradores de tensiones induciendo mecanismos de disipación de energía en forma de deformación plástica en la matriz de PP que rodea a las partículas como múltiples bandas de cizalladura.

- La energía necesaria para iniciar el crecimiento estable de grieta y la resistencia a la propagación estable de grieta, independientemente de la temperatura, aumenta con la masa molecular del sistema.

7. TRABAJO FUTURO

7. TRABAJO FUTURO

- Revelar la microestructura mediante ataques químicos de los copolímeros para intentar relacionar las características morfológicas como tamaño y distribución de la fase etilénica con las propiedades en fractura.
- Ampliar los ensayos de fractura a otros rangos de contenidos de etileno para intentar establecer relaciones empíricas entre las propiedades de fractura y las propiedades estructurales.

8. BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J.M., Iruin, J.J. "Polímeros". Síntesis. Madrid, 2002.
- [2] Edward, P., Moore, Jr. "Polypropylene Handbook". Jr Hauser Publications. Cincinnati USA, 1996.
- [3] Biron, M. "Thermoplastics and Thermoplastic Composites". Elsevier. 2007.
- [4] Modern Plastic and Harper, C.A. "Modern plastic Handbook". McGraw Hill, 1999.
- [5] Plásticos-polipropileno. Fundación para la Investigación y el Desarrollo Ambiental. 2005.
- [6] JSP Plastic, Informe de Mercado ARPRO. Europa, 2008.
- [7] Gámez, J. "Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidos por diferentes procesos de fabricación". Tesis Doctoral. Barcelona, 2006.
- [8] Kim, G.M., Michler, G.H., Gahleitner, M., Fiebig, J. "Relationship between morphology and micromechanical toughening mechanism in modified polypropylenes, Journal of Applied". Polymers Science 60, 1996, pp. 1391-1403.
- [9] Zhenhua, S., Fusheng, Y. "SEM study on fracture behaviour of ethylene/propylene block copolymers and their blends". Macromolecular Chemistry and Physics 192, 1991, pp. 1439-1445.
- [10] Feng, Y., Hay, J. N. "Phase separation in a commercial block propylene-ethylene copolymer". School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, Edgbaston, 1997.
- [11] Doshev, P., Lach, R., Lohse, G., Heuvelsland, A., Grellmann W., Radosch, H. J., "Fracture Characteristics and deformation behaviour of heterophasic ethylene-propylene copolymers as a function of the dispersed phase composition". Polymer 46, 2005, pp. 9411-9422.

- [12] Anderson, T.L. "Fracture Mechanics. Fundamentals and Applications". 2nd Edition. C.R.C. Press, USA, 1995.
- [13] Rice, J.R. "A path independent integral and the approximate analysis of strain concentrations by notches and cracks". *Journal of Applied Mechanics* 35, 1968, pp. 379-389.
- [14] ASTM D5045. "Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Material", 1999.
- [15] Williams, J.G. "A Linear Elastic Fracture Mechanics Protocol for determining K_{IC} and G_{IC} for Plastics". En: "Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites". Moore, D.R., Pavan, A., Williams, J.G.ESIS Publication 28. Elsevier, 2001.
- [16] Rice, J.R, Paris, P.C., Merkle, J.G. "In flaw growth and fracture toughness testing" ASTM STP 536, 1973, pp. 231-245.
- [17] Morhain, C. "Tesis microestructura y propiedades mecánicas de PP con Mg(OH)₂ y Al(OH)₃ moldeados por inyección". Barcelona, 2001.
- [18] Halk, G.E., Ramsteiner, F. "J-Fracture toughness of polymers at slow speed". En: "Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites". Moore, D.R., Pavan, A., Williams, J.G.ESIS Publication 28. Elsevier, 2001.
- [19] ASTM D6068-96. "Standard Test Methods for Determining J-R Curves of Plastic Material". Annual Book of ASTM Standards, 2002.
- [20] Landes J.D., Begley J.A. "Test results from J. integral studies: An attempt to establish a J_{IC} testing procedure". ASTM SPT 560, 1974, pp. 170-186.
- [21] Élices, M. "Mecánica de Fractura aplicada a sólidos estáticos bidimensionales". Universidad Politécnica de Madrid, 1998.
- [22] Fasce, L., Pettarín, V., Bernal, C., Frontini, P. "Mechanical evolution of propylene polymers under static and dynamic loading conditions". *Journal of Applied Polymer Science* 74, 1999, pp. 2681-2693.

- [23] Dasari, A., Rohrmann, J., Misra, R.D.K. "Microstructural evolution during tensile deformation of polypropylenes". *Materials Science & Engineering A351* 2003, pp. 200-213.
- [24] Starke, J.U., Michler, G.H., Grellmann, W., Seidler, S., Gahleitner, M., Fiebig, J., Nezbedova, E. "Fracture toughness of polypropylene copolymers: influence of interparticle distance and temperature". *Polymer* 39, 1998, pp. 75-82.
- [25] Meeks, A. C. "Fracture and mechanical properties of epoxy resins and rubber modified epoxy resins". *Polymer* 15, 1974, pp. 675-681.
- [26] Pearson, R. A., Yee, A. F. "Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. Part 1. Mechanical studies". *Journal of Materials Science* 21 [7], 1986, pp. 2462-2474.
- [27] Pearson, R. A., Yee, A. F. "Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. Part 2. Microscopy studies". *Journal of Materials Science* 21 [7], 1986, pp. 2475-2488.
- [28] Salazar, A., Prolongo, S. G., Rodríguez, J. "Fracture properties of epoxy/polystyrene-co-allyl alcohol blends". *Journal of Applied Polymer Science* 106, 2007, pp. 3227-3236.
- [29] Frontini, P. M., Fasce, L. A., Salazar, A., Rodríguez, J. "On the determination of fracture toughness of PP polymers". 12th International Conference on Fracture, July 12-17, Ottawa (Canada), 2009.
- [30] Yokoyama, Y., Ricco, T. "Toughening of polypropylene by different elastomeric systems". *Polymer* 39 [16], 1998, pp. 3675-3681.
- [31] Avella, M., dell'Erba, R., Martustelli, E., Ragosta, G. "Influence of molecular mass, thermal treatment and nucleating agent on structure and fracture toughness of isotactic polypropylene". *Polymer*. 34 [14], 1993, pp. 2951-2960.
- [32] Sugimoto, M., Ishikawa, M., Hatada, K. "Toughness of polypropylene". *Polymer* 46, 1995, pp. 3675-3682.