

**Relación estructura-propiedades en placas y
láminas de polipropileno y copolímeros en bloque
etileno-propileno obtenidas por diferentes
procesos de transformación**

Memoria presentada por:

José Gámez Pérez

Para optar al grado de

Doctor en Ciencias por la UPC

Directora:

M^a Lluïsa Maspoch Rulduà

Catedrática de Universidad

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica

La frase más excitante que se puede oír en ciencias, la que anuncia nuevos descubrimientos, no es “¡Eureka!” (lo encontré), sino “Es extraño...”
(Isaac Asimov)

Agradecimientos

Quisiera agradecer, en primer lugar, a quienes han demostrado tener una gran paciencia conmigo en estos cinco últimos años de trabajo: Yolanda, M^a Lluisa, y “ToniGo”.

A mis familiares más cercanos en Cataluña: Silvia i Esteve, Cedric i Lydia.

A mi tutora y “madre” científica, M^a Lluisa Maspoch, por sus consejos y apoyo en este trabajo. Al profesor Antonio Martínez, que me ha permitido iniciarme como investigador y docente en el Centre Català del Plàstic (CCP) y en la UPC. A Antonio Gordillo, Orlando Santana, Miguel Sánchez y J. Ignacio Velasco. Gracias por vuestras aportaciones, consejos y ayuda a que el trabajo en el CCP fuera fácil y alegre.

A mis “hermanos doctorandos” mayores: Didac, Cedric, Cristián, Johan, Waiki, Omar, Andrés, Jesús, Johan, David, Haritz... Y por supuesto, a mis “hermanos doctorandos pequeños”(y no tan pequeños) Mónica, Laia, Vera, Marcelo, Omar, Ahmed, Pau, Alberto, Javier y Edgar.

A los que han pasado por el Centre Català de Plàstic, dejándo algo más que un proyecto o un trabajo. Desde México, Venezuela, Brasil, Colombia, Chile, Portugal, Bélgica, Italia, Francia, Alicante, Barcelona...muchas gracias Albert, Chema, David S, Oriol, Ricardo G., Dani, David “Chep”, Pere “Meliao”, Salu, Ana R, Guida, Ivan, Telma, Eva C.,Marc, Lorena, Mary, M^a Claudia, Helene, Cristophe, Andrea, Yago, Willie, Pedro, Montse, Muntsa, Manú, Juanan, Xavi,B, Ricardo C, Fien, Graciela, Sandra, Toni Algar, Ignasi, Xavi V, Francesco, Manel, Gisela, Rubén, Joan, Sobeida, Inês, Andrea, Yago, Mario, Sergio, Cesc, M^a Eugenia, M^a Ivette, Jonatan, M^a Virginia, Laura, Josep, Arantxa, Estíbaliz, Conchi, Anna... Seguro que me dejo a más de un@ con quien a lo largo de estos cinco años he compartido más de un café, un poker, un frontón o algún chiste malo... disculpadme si me olvidé de incluir vuestro nombre en la lista...

A todos los miembros del Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, por su ayuda y facilidades prestadas, especialmente a Pere Pagès, Nuria Salán, Teresa Lacorte, Josep Palou de la delegación de Terrassa y Ricard Segura y Montse Marsal de la delegación de Barcelona.

A los profesores Jose Saura y Enrique Giménez, por acogerme en la UJI donde he desarrollado una parte muy importante de este trabajo. A Quique, Pepe, Raquel, Lluísot, Pili, Gabriel... gracias por hacer que la estancia además de provechosa fuera agradable.

Al profesor Jozsef Karger-Kocsis, por permitir que realizara una estancia de investigación en el Instituto de Materiales Compuestos (IVW) y a mis compañeros de Mensa en Kaiserslautern: Kostas, Emiliano, Oleg, Koji, Trici, Dietrich, Iota... Vielen Dank.

También quiero agradecer al Ministerio de Educación Cultura y Deportes la concesión de una beca predoctoral, que ha financiado esta tarea durante cuatro años.

Gracias. Me gustaría dedicaros una página a cada uno, pero entonces esta tesis sería demasiado pesada para leerla.

Resumen

En esta tesis doctoral se analiza la estructura y morfología de láminas y placas delgadas de distintos espesores obtenidas con cuatro materiales en base polipropileno: un isopolipropileno homopolímero y tres copolímeros en bloque etileno-propileno (EPBC). Para la realización de las láminas y placas se han empleado tres procesos de transformación diferentes, obteniendo distintos espesores: moldeo por inyección (placas de 1, 2 y 3 mm), moldeo por extrusión (láminas de 0.5 y 1mm) y moldeo por compresión (placas de 1 y 2 mm). También se han preparado sistemas multicapa de 0.5 mm de espesor combinando estos materiales.

Las características morfológicas y estructurales de las placas y láminas se evalúan mediante microscopía con luz polarizada (MLP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X a grandes ángulos (WAXS). Las propiedades mecánicas se han determinado mediante ensayos normalizados de tracción. El comportamiento a fractura se evaluó aplicando la mecánica de la fractura post-cedencia, que es la describe el comportamiento a fractura de los filmes y láminas de plástico, mediante la técnica del trabajo esencial de fractura (EWF).

Los resultados experimentales y su discusión se centran en investigar las relaciones entre estructura y propiedades en función de las siguientes variables: proceso de transformación, material (contenido de etileno), tratamiento de recocido y espesor de las placas y láminas. También se estudia la aplicabilidad del método del EWF en sistemas multicapa

Se concluye que estas variables afectan a cuatro parámetros (velocidad de enfriamiento, tensión de cizalla, comportamiento reológico y capacidad de cristalización) que son las responsables de las morfologías inducidas en el proceso de transformación y de las propiedades finales de las placas y láminas. También se predicen las condiciones que tienen que cumplir los sistemas multicapa para que puedan ser analizados por EWF.

Índice

Agradecimientos	iii
Resumen	v
Índice	vi
Abreviaturas y símbolos	x
CAPITULO 1: Presentación	1
Influencia de los procesos de transformación en las propiedades	2
1.1. Objetivos	6
Objetivo global	6
Objetivos concretos	7
1.2. Esquema de la tesis	8
CAPÍTULO 2: Estado del Arte	9
2.1. Procesos de transformación	10
2.1.1. Procesos cíclicos	11
Moldeo por Inyección,	11
Moldeo por compresión	14
2.1.2. Procesos continuos	15
Proceso de extrusión-calandra:	15
Coextrusión plana	17
2.1.3. Recocido	18
2.2. Polipropileno	19
2.2.1. Estructura cristalina del iPP	21
2.2.1.1. Polimorfismo del iPP	24
Monoclínica (α -PP)	24
Hexagonal (β -PP)	27
Triclínica (γ -PP)	28
Mesomórfica o esméctica (sm-PP)	29
2.2.1.2. Microestructura y morfología inducida.	30
2.2.2. Copolímeros etileno-propileno	32
Copolímeros etileno-propileno al azar	33
Copolímeros etileno-propileno en bloque	34
2.3. Comportamiento a fractura	35
Modos de fractura	35
2.3.1. Mecánica de la fractura elástico lineal	37
Deformación plástica en la punta de la grieta.	42
2.3.2. Mecánica de la fractura elasto-plástica	43
2.3.3. Mecánica de la fractura post-cedencia	45

Cálculo de los parámetros de fractura mediante el EWF	47
Criterios de aplicabilidad	50
Longitud de ligamento máxima y mínima:	50
Criterio de uniformidad tensional:	52
Criterio de similitud en la forma de las curvas F-d	53
Otras consideraciones	54
Separación de las contribuciones de iniciación y propagación	54
2.3.4. Consideraciones entre los diferentes parámetros de fractura	56
2.4. Mecanismos de deformación plástica	59
Cedencia por cizalladura (shear yielding)	60
Cedencia por cavitación: crazing	61
Sistemas multifásicos reforzados por fases elastoméricas	63
<u>CAPÍTULO 3. Materiales y técnicas experimentales</u>	67
3.1. Descripción de los materiales	68
Comportamiento reológico	68
3.2. Preparación de láminas y placas	73
3.2.1. Placas inyectadas	73
3.2.2. Láminas extruidas	74
3.2.3. Placas obtenidas por compresión	76
3.2.4. Recocido (post-procesado)	78
3.2.5. Nomenclatura de las probetas	80
3.3. Técnicas experimentales	81
3.3.1. Caracterización morfológica y estructural	81
3.3.1.1. Microscopía óptica de luz polarizada (MLP)	81
3.3.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	82
3.3.1.3. Difracción de rayos X a grandes ángulos (WAXS)	84
3.3.1.4. Comparación entre los índices de cristalinidad.	89
3.3.2. Caracterización mecánica y a fractura	90
3.3.2.1. Ensayo a tracción	90
3.3.2.2. Trabajo esencial de fractura	92
Tipos de fractura del PP y los EPBC	95
Índice de ductilidad (D_L)	106
<u>CAPÍTULO 4. Resultados</u>	109
4.1. Moldeo por Inyección	110
4.1.1. Caracterización morfológica y estructural	110
Microscopía de luz polarizada	111
Calorimetría diferencial de barrido	115
Difracción de rayos X a grandes ángulos	118
Influencia del espesor y contenido de etileno en la estructura y morfología.	121
4.1.2. Caracterización mecánica y a fractura	126
4.1.2.1 Caracterización mecánica	126
Influencia de la fracción de piel en el comportamiento mecánico	129

4.1.2.2 Caracterización a fractura	133
Influencia de la dirección de ensayo	137
Influencia del contenido de etileno (Cet)	137
Influencia del espesor	141
Influencia del recocido	143
4.1.3. Conclusiones del moldeo por inyección	145
4.2. Moldeo por extrusión	147
4.2.1. Caracterización morfológica y estructural	147
Microscopía de luz polarizada	147
Calorimetría diferencial de barrido	150
Difracción de Rayos X a grandes ángulos	154
Influencia del espesor y contenido de etileno en la estructura y morfología.	156
4.2.2. Caracterización mecánica y a fractura	159
Caracterización mecánica	159
Influencia de la fracción de piel en el comportamiento mecánico	162
Caracterización a Fractura	164
4.2.3. Conclusiones del proceso extrusión-calandra	171
4.3. Moldeo por compresión	173
4.3.1. Caracterización morfológica y estructural	173
Microscopía de luz polarizada	173
Calorimetría diferencial de barrido	175
Difracción de Rayos X a grandes ángulos	176
Influencia del espesor y contenido de etileno en la estructura y morfología.	177
4.3.2. Caracterización mecánica y a fractura	178
Caracterización mecánica	178
Caracterización a fractura	180
4.4. Relación proceso-estructura-propiedades	183
4.4.1. Relación proceso-estructura	183
Influencia del proceso en la estructura piel-núcleo	184
Influencia del proceso en la cristalinidad	185
Influencia del proceso en el espesor cristalino	187
Influencia del proceso en la orientación cristalina	188
4.4.2. Relación estructura-propiedades	191
Influencia de la estructura en las propiedades mecánicas	191
Influencia de la estructura en el comportamiento a fractura	193
4.4.3. Conclusiones de la relación proceso-estructura-propiedades	201
4.5. Extrusión Multicapa	202
Selección de sistemas	202
Caracterización estructural de los sistemas multicapa	205
Caracterización mecánica.	207
Caracterización a Fractura.	208
Conclusiones de la extrusión multicapa	212

CAPÍTULO 5. Conclusiones generales **215**

REFERENCIAS 219

INDICE DE FIGURAS 229

INDICE DE TABLAS 234

Abreviaturas y símbolos

a	Longitud de grieta
A_{110}	Fracción cristalina orientada según el plano (110)
A_{130}	Fracción cristalina orientada según el plano (130)
ABS	Poli(acrilo-butil-estireno)
a-COP	Poliésteres amorfos
a-PP	Polipropileno homopolímero atáctico
ASTM	American Standard for Testing and Materials
C1	Copolímero en bloque etileno-propileno (5.5% de etileno en peso)
C2	Copolímero en bloque etileno-propileno (7.4% de etileno en peso)
C3	Copolímero en bloque etileno-propileno (12% de etileno en peso)
C_{et}	Contenido de etileno (% en peso)
CM	Moldeo por compresión
COE	Coextrusión
COV(X,Y)	Covarianza de las variable X e Y
C_{α}	Índice de orientación epitaxial
D	Diámetro de husillo
d	Desplazamiento
$D_{(hkl)}$	Tamaño aparente de cristal
DDENT	Probeta de doble entalla agudizada en tracción
DMTA	Análisis térmico dinamo mecánico
d_r	Desplazamiento a rotura
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
D_t	Distancia entre mordazas
E	Módulo de elasticidad (Módulo de Young)
EC	Extrusión calandra
EPBC	Copolímeros en bloque de polipropileno-etileno
EPDM	Copolímero de etileno-propileno con monómeros diénicos.
EPFM	Mecánica de la fractura elasto-plástica
EPR	Copolímero etileno-propileno al azarr
ESIS	European Structural Integrity Society
EVA	Poli(etileno-acetato de vinilo)
EVOH	Poli(etileno-alcohol vinílico)
EWf	Trabajo Esencial de Fractura (Essential Work of Fracture)
F	Fuerza
F_C	Valor crítico de fuerza.
Fig.	Figura
f^{PE}	Fracción en peso de polietileno
f^{PP}	Fracciones en peso de polipropileno
G_C	Valor crítico de la tasa de liberación de energía
G_{IC}	Valor crítico de la tasa de liberación de energía en modo I

GPC	Cromatografía de permeabilidad en gel
H0	Polipropileno isotáctico (homopolímero)
HDPE	Poli(etileno) de alta densidad
I_{hkl}	Intensidad difractada por el plano cristalográfico (hkl).
IM	Moldeo por inyección
i-PP	Polipropileno isotáctico
J	Integral J de Rice
J_{IC}	Valor crítico de Integral J en modo I
K	Factor de intensidad de tensiones
k	Constante dependiente de la geometría de la zona plástica
K_c	Factor crítico de intensidad de tensiones
K_{IC}	Factor crítico de intensidad de tensiones en modo I
l	Espesor lamelar
ℓ	Longitud de ligamento
L/D	Relación longitud /diámetro de husillo
L_0	Longitud calibrada de probeta de tracción
LDPE	Poli(etileno) de baja densidad
LEFM	Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal
L_f	Longitud efectiva de las fibras
L_t	Longitud total de probeta
MD	Dirección del flujo de fundido (Melt flow Direction)
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MLP	Microscopía óptica de luz polarizada
M_n	Distribución en número de pesos moleculares
M_w	Distribución en masa de pesos moleculares
NR	Sin tratamiento de recocido
P	Presión
PA	Poli(amida)
PBT	Poli(butilen-tereftalato)
PC	Poli(carbonato)
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
PEN	Poli(etilen-naftalato)
PET	Poli(etilen-tereftalato)
PETG	Poli(etilen-tereftalato glicol)
PI	Poli(imida)
POM	Poli(oxi-metileno)
PP	Polipropileno
PPE	Poli (fenilen-éter)
PTFE	Poli(tetrafluoroetileno)
PVC	Poli(cloruro de vinilo)

PYFM	Mecánica de la fractura post cedencia
R^2	Coefficiente de regresión lineal.
Rec	Tratamiento térmico de recocido
r_p	Radio de la zona plástica
$R_{x,y}$	Coefficiente de correlación entre las variables x e y
Sa	Área del halo amorfo
SAXS	Difracción de Rayos X a bajos ángulos
Sc	Suma de las áreas de los picos cristalinos
sm-PP	Fase mesomórfica o esméctica del polipropileno isotáctico
s-PP	Polipropileno homopolímero sindiotáctico
t	Espesor
T	Temperatura
T_c	Temperatura de cristalización
TD	Dirección transversal al flujo de fundido
T_f	Temperatura de fusión
T_f^0	Punto de fusión en equilibrio teórico
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T_{onset}	Temperatura de inicio de fusión
T_{Rec}	Temperatura de recocido
TREF	Fraccionamiento por elución a temperatura variable
u.a.	Unidades arbitrarias
U_{el}	Energía elástica
UHMWPE	Polietileno de peso molecular ultra alto
W	Anchura de la probeta
WAXS	Difracción de Rayos X a altos ángulos
w_e	Trabajo esencial específico de fractura
W_e	Trabajo esencial de fractura
W_{ext}	Trabajo realizado por una fuerza externa
W_f	Energía de fractura
w_f	Energía específica de fractura
w_p	Trabajo no esencial o plástico específico de fractura
W_p	Trabajo no esencial o plástico de fractura

ΔH_f	Entalpía de fusión
ΔH_f^0	Calor de fusión por unidad de volumen de cristal
Θ	Ángulo de difracción
α -PP	Fase monoclinica del polipropileno isotáctico
β	Factor de forma del área deformada plásticamente
β_{300}	Índice de fracción de β -PP
β -PP	Fase hexagonal del polipropileno isotáctico
β_{wp}	Término plástico
β^*_{300}	Índice de contenido de β -PP
χ_c	Índice de cristalinidad determinado por WAXS
χ_d	Índice de cristalinidad determinado por DSC
δ	Apertura de grieta
δ_c	Apertura crítica de grieta
δ_x	Desviación estándar del conjunto de variables X
δ_y	Desviación estándar del conjunto de variables Y
ε	Deformación
$\dot{\varepsilon}$	Velocidad de deformación
γ -PP	Fase triclinica del polipropileno isotáctico
γ	Energía libre superficial
κ	Factor de distribución de tamaños cristalinos
λ	Longitud de onda de la radiación
ν	Coefficiente de Poisson
σ	Tensión
σ_e	Energía interfacial de la superficie plegada de la lamela
σ_{ii}	Tensiones principales
σ_{net}	Tensión neta máxima en el ligamento
σ_y	Tensión de cedencia
∂A	Incremento de área superficial
∂a	Incremento de longitud de grieta.

Antes de escribir, aprended a pensar

Nicholas Boileau

1. Presentación

Los filmes y láminas delgadas de termoplásticos han demostrado su idoneidad en un gran número de aplicaciones, especialmente en los sectores del envase y embalaje y tecnología agrícola, al permitir una amplia combinación de propiedades como resistencia mecánica, transparencia, flexibilidad, reducida densidad y unos bajos costes de producción. Según el Centro Español del Plástico CEP [1], del consumo de materias plásticas en el año 2004 en España, los filmes y láminas delgadas representan más de un 25% del total.

De forma creciente, aparecen en el mercado nuevos sistemas constituidos por diversas capas de plástico, que combinan las propiedades físicas de los diferentes componentes de las capas. En el envasado de alimentos, por ejemplo, encontramos filmes de varias capas que les proporcionan elasticidad y un buen comportamiento barrera frente a gases. La producción de filmes multicapa permite, además, combinar un gran número de propiedades, como resistencia a la radiación UV, impermeabilidad, incorporación de material reciclado, posibilidad de termo-sellado, resistencia al desgarró, etc. Actualmente, los filmes y películas de plástico se realizan en un 90% de los casos

utilizando poliolefinas (LDPE, HDPE y PP), componiendo casi el 10% restante los termoplásticos PVC, PET, EVA y EVOH.

El interés de caracterizar correctamente los filmes y películas de plástico se basa, por un lado, en el evidente peso económico que representan en las aplicaciones industriales, y por otra parte, la gran sensibilidad que muestran en sus propiedades con pequeñas variaciones de composición o debido a factores de proceso.

Además de las láminas y de los filmes, se encuentran numerosos productos manufacturados con termoplásticos cuyo espesor de pared es relativamente delgado (botellas, tubos, piezas de pequeño electrodoméstico, etc.) cuyas propiedades se puede aproximar al de láminas y placas de espesores reducidos.

Influencia de los procesos de transformación en las propiedades

En las características finales de un producto intervienen diferentes factores, como son su diseño o las propiedades fisicoquímicas de los materiales que lo constituyen. En el caso de los termoplásticos, estas propiedades vienen condicionadas principalmente por factores de naturaleza química (tipo de polímero, arquitectura molecular, presencia de cargas y aditivos, etc.) y por las condiciones de procesado. Estas últimas influyen las tensiones residuales presentes en el producto y en la estructura y morfología obtenida en el material (orientación, grado de dispersión, porcentaje de cristalinidad, tamaño esferulítico, etc.). Como se observa en el esquema de la Fig. 1.1, todas estas variables químicas y morfológicas están interrelacionadas mediante el procesado y son las que determinan las propiedades finales de un producto. Un mejor entendimiento de las relaciones estructura-procesado puede servir como guía a la hora de mejorar las propiedades mecánicas mediante el proceso.

Para ilustrar estas relaciones, se puede considerar el caso de las propiedades mecánicas de dos cintas de polietileno obtenidas por distintos procesos de transformación. Por un lado, las obtenidas a partir de filmes de polietileno de baja densidad procesados por

extrusión-soplado presentan un módulo elástico típico en torno a los 0,8 GPa. Sin embargo, en cintas de polietileno orientado se han obtenido módulos del orden de 120 GPa con un proceso de compactación y estirado uniaxial a temperaturas ligeramente inferiores a la temperatura de fusión [2]. Otras propiedades que son también muy sensibles a las condiciones de proceso son las propiedades ópticas (como la transparencia y difusividad), o el comportamiento a fractura.

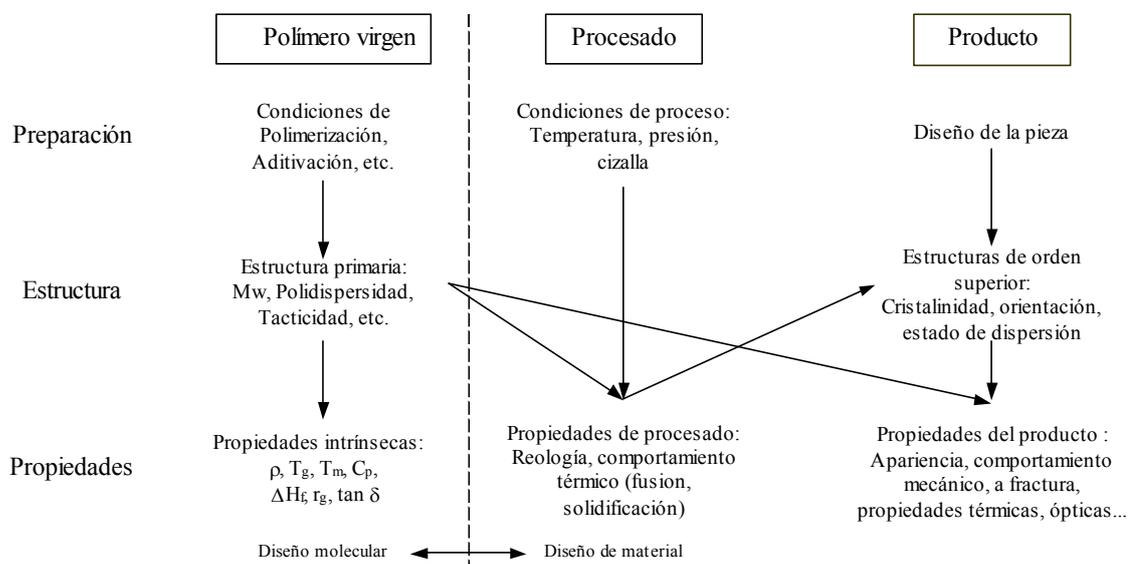


Fig. 1.1 Influencia del diseño molecular y procesado en las propiedades finales del producto, según Fujiyama [3].

Por todo ello se ve necesario obtener un conocimiento claro de estas relaciones para prever cómo pueden afectar al comportamiento en servicio de un determinado producto. Para poder establecer unos vínculos de relación entre proceso, estructura y propiedades, es necesario contar con métodos de caracterización que sean representativos del material.

Las técnicas de caracterización estructural y morfológica son a menudo complementarias, pudiendo utilizarse según el caso la más adecuada. Según el principio físico de la técnica, encontramos métodos de absorción de radiación (Raman, Infrarrojo, microscopía de luz polarizada), calorimétricos (DSC, TGA), reológicos (reómetros

capilares, de disco), de difracción de rayos X (SAXS, WAXS), cromatográficos (GPC), etc.

La evaluación del comportamiento mecánico y a fractura es en la mayoría de los casos determinante a la hora de definir un diseño compatible con las exigencias del producto. En el caso de los filmes y láminas delgadas, normalmente, se busca siempre obtener un producto con el mínimo espesor, ya sea por abaratar costes empleando la menor cantidad de material o porque existan criterios restrictivos en el peso del producto (como por ejemplo en la industria aeronáutica y de la automoción). Las propiedades mecánicas a tracción de los filmes están, generalmente, bien establecidas, no ocurriendo lo mismo con la fractura de filmes poliméricos. La fractura de los filmes, debido a su reducido espesor, se produce generalmente bajo condiciones de tensión plana y después de la cedencia (o yielding) del material. Los ensayos que comúnmente se emplean para la caracterización a la fractura no están bien adaptados para los filmes y láminas delgadas, por diversas razones:

- Los ensayos de la mecánica de la fractura elástico lineal (K_{IC} , G_{IC}) no se adaptan a las características de los materiales, generalmente de comportamiento dúctil.
- Los ensayos de la mecánica de la fractura elasto-plástica (J_{IC}), presentan dificultades experimentales para su aplicación en filmes.
- Los ensayos de desgarro, ampliamente utilizados en ámbitos industriales (como el ensayo Elmendorf, por ejemplo) no aportan parámetros intrínsecos del comportamiento de los materiales.

La técnica de la mecánica de la fractura post-cedencia (PYFM) que se está aplicando para la caracterización a fractura de filmes es el trabajo esencial de fractura, más conocida por sus siglas en inglés EWF (Essential Work of Fracture). Esta técnica fue desarrollada por Cotterell y Reddel [4] a partir de los trabajos de Broberg [5], y posteriormente por Mai y Cotterell [6, 7] para la caracterización de la fractura de láminas metálicas. Aunque el EWF fue desarrollado inicialmente para materiales metálicos, en las últimas décadas ha sido aplicada con éxito en distintos materiales de naturaleza polimérica [8-15].

En la actualidad existe un protocolo propuesto por la European Structural Integrity Society (ESIS) [16] para este tipo de ensayos, que se realizan generalmente en configuración DDENT (doble entalla agudizada en tracción). Aun así, quedan ciertos puntos por aclarar y que merecerían un esfuerzo de investigación, como son ensayos a velocidades de impacto, influencia del espesor de la probeta, aplicabilidad a filmes multicapa y ensayos en diferentes modos de fractura, por citar algunos.

1.1. Objetivos

Como continuación del trabajo de tesis de Didac Ferrer-Balas [17], realizado dentro de este grupo de investigación, se plantea profundizar en la influencia de los procesos de transformación sobre la morfología de filmes y láminas delgadas de materiales en base polipropileno, y su comportamiento mecánico y a fractura.

Para ello se propone la obtención placas y láminas delgadas con los mismos materiales en base polipropileno utilizados en los estudios previos del grupo, que se habían limitado únicamente a filmes obtenidos por extrusión plana de entre 50 y 200 μm de espesor. En este caso, se prepararán placas y láminas delgadas mediante diferentes procesos de transformación: moldeo por inyección, moldeo por compresión y extrusión-calandra, con espesores variables comprendidos entre las 500 micras y los 3 mm de espesor.

Además, debido al interés particular que presentan los filmes multicapa, se realizarán combinaciones de estos materiales en un proceso de coextrusión para obtener láminas delgadas de dos y tres capas combinando los diferentes polímeros, evaluando las propiedades a fractura mediante la técnica del trabajo esencial de fractura.

Los objetivos perseguidos con el desarrollo de este proyecto son los siguientes:

Objetivo global

- Analizar las relaciones existentes entre las propiedades mecánicas y a fractura con las estructuras y morfologías obtenidas por los diferentes procesos de transformación de placas y láminas delgadas de polipropileno y copolímeros en bloque de polipropileno-etileno (EPBC).

Objetivos concretos

- Caracterizar la morfología de las placas y láminas inducida en cada proceso de transformación mediante las siguientes técnicas:
 - Microscopía de luz polarizada
 - Calorimetría diferencial de barrido.
 - Difracción de Rayos X
- Caracterizar mecánicamente y a fractura las placas y láminas obtenidas por los distintos procesos de transformación, evaluando la influencia de las siguientes variables:
 - El contenido de etileno en los EPBC
 - El espesor de las láminas y placas.
 - El tratamiento de recocido
- Relacionar el comportamiento mecánico y a fractura con las variables morfológicas y estructurales.
- Estudiar la aplicabilidad del método del EWF en sistemas multicapa

1.2. Esquema de la tesis

La memoria de esta tesis doctoral se distribuye en cinco capítulos, en el que el primero corresponde a esta presentación de la tesis y de sus objetivos. En el capítulo 2 se describen los fundamentos teóricos relativos a los materiales, procesos de transformación y propiedades mecánicas y de fractura, haciendo especial hincapié en la técnica del trabajo esencial de fractura.

En el capítulo 3 se detallan las técnicas experimentales empleadas durante el desarrollo de la tesis: se describe el procesado de las láminas y placas, del análisis de la morfología inducida en el proceso de transformación y del comportamiento mecánico y a fractura.

En el capítulo 4 se recopilan los resultados obtenidos, agrupados en cinco apartados:

- Moldeo por inyección
- Moldeo por extrusión
- Moldeo por compresión
- Relación estructura propiedades.
- Sistemas multicapa.

En los cuatro primeros se analizan las placas y láminas obtenidas por los distintos métodos de transformación. En el quinto apartado se evalúa, entre otros aspectos, la aplicabilidad del método EWF en sistemas multicapa.

Por último, en el capítulo 5, se presentan las conclusiones alcanzadas con este trabajo y se proponen posibles desarrollos futuros.

*El ver mucho y el leer mucho
avivan los ingenios de los hombres
Miguel de Cervantes*

2. Estado del Arte

En este capítulo se pretende exponer brevemente los fundamentos teóricos para la comprensión de las técnicas experimentales empleadas en esta tesis y para la discusión de los resultados que se presentan en el capítulo 4.

Con esta idea, se describen en primer lugar, y de manera concisa, los procesos de transformación empleados para la obtención de las placas y láminas delgadas. Después se presentan los materiales empleados, el polipropileno (PP) y los copolímeros en bloque etileno-propileno (EPBC), resaltando aspectos relacionados con la morfología cristalina y las estructuras de orden superior. Por último se exponen las bases de los ensayos mecánicos y de fractura, poniendo especial atención a teoría de la mecánica de la fractura post-cedencia que se emplea en esta tesis para la evaluación del comportamiento a fractura de las láminas y placas.

2.1. Procesos de transformación

Se consideran “procesos de transformación”, en general, al conjunto de operaciones que tienen por objeto realizar artículos acabados o semi-elaborados (como planchas y perfiles) a partir de los polímeros de base, los cuales se suelen encontrar en forma de granza, granulado o polvo. Podemos distinguir una serie de elementos comunes en todos los procesos de transformación:

- Operaciones de pre-moldeo, como transporte de sólidos y transferencia de calor en las que se lleva el polímero a una temperatura en la que sea lo suficientemente fluido.
- Operaciones de moldeo, en las que se le da forma al material al hacerlo fluir dentro de una cavidad o a través de boquillas, rodillos, etc.
- Operaciones de estabilización de la forma, que suelen incluir una etapa de enfriamiento hasta que el producto adquiere la estabilidad mecánica necesaria que le permita ser almacenado.

Los procesos de transformación se pueden dividir en dos grandes grupos en función del principio de las operaciones de moldeo: continuos y cíclicos. En los procesos continuos, se crea un flujo constante de material fluido, al que se da forma al ser extruido a través de un orificio o boquilla (extrusión) o al hacerlo pasar entre rodillos (calandrado). En los procesos cíclicos el material fundido rellena un molde o cavidad por la acción de una presión mecánica, como en el caso del moldeo por compresión, o hidrostática como en el moldeo por inyección.

A menudo los métodos de manufactura combinan diferentes procesos de transformación, como por ejemplo los envases de yogurt (extrusión-termoconformado), o las botellas de agua de PET (inyección-soplado). En la etapa de premoldeo de la mayoría de procesos de transformación, ya sean sencillos o combinados, suele intervenir una o más extrusoras de tornillo que permiten calentar y homogeneizar el polímero con sus aditivos de manera eficiente.

La elección de un determinado proceso de transformación para un artículo vendrá condicionada por diversas variables, como son el diseño, el volumen de producción, la calidad y el precio final del producto. En función del proceso de transformación empleado, se elegirán como materias primas polímeros de diferentes grados, que se distinguen principalmente por su fluidez escogiendo los más viscosos para procesos de extrusión y conformado y los más fluidos para los de inyección.

Finalmente, cabe reseñar que el proceso de transformación también afectará a la historia termomecánica que sufre el plástico, afectando a su estructura y morfología, y que luego se verá reflejada en las propiedades finales del producto. Para la producción de láminas o placas de espesores delgados (0,5 a 3 mm) podemos emplear métodos de transformación tanto cíclicos como continuos, los cuales se exponen a continuación.

2.1.1. Procesos cíclicos

Moldeo por Inyección

El moldeo por inyección consiste en introducir un 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 mucho más compleja de las que se pueden obtener por extrusión a la vez que presenta unas velocidades de producción mayores que en el caso del moldeo por compresión. Estas características hacen que este proceso sea uno de los más empleados en la industria del plástico.

Una máquina de inyección básica, como la que se representa en la Fig. 2.1 consta de varios elementos:

- Unidad de inyección. En ella se lleva a cabo la plastificación de la granza y la inyección del fundido en el interior del molde.
- Molde. Confiere las dimensiones y geometría de la pieza. El diseño del molde debe permitir un enfriamiento controlado del polímero en su interior así como la expulsión de la pieza una vez enfriada.

- Unidad de cierre. Es una prensa que mantiene el molde cerrado durante el proceso de inyección. También permite la apertura del molde y la expulsión de la pieza.
- Unidad de control. Sirve para programar los parámetros característicos del ciclo de inyección (temperatura de fundido, dosificación de material, velocidad de inyección, tiempo de enfriamiento, etc.)

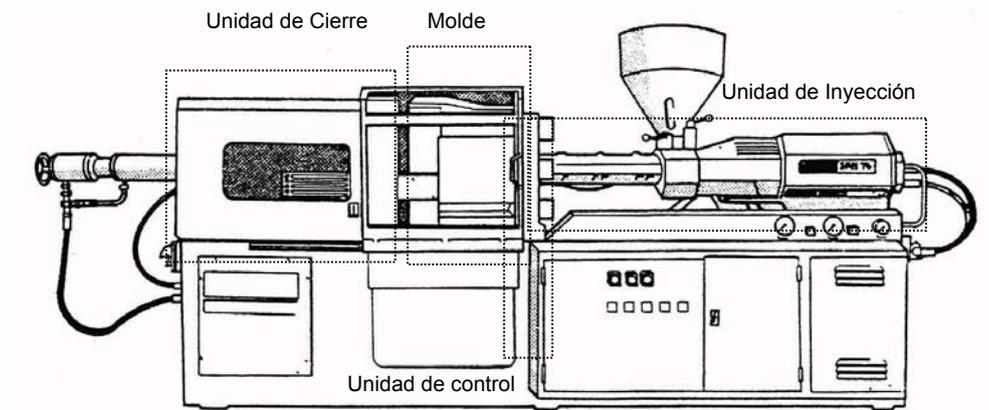


Fig. 2.1 Esquema de una máquina de inyección.

El ciclo de un proceso de moldeo por inyección se puede resumir en las siguientes etapas, esquematizadas en la Fig. 2.2:

- a) Cierre del molde.
- b) Inyección del material dentro del molde, por el desplazamiento del husillo de la unidad de inyección que actúa como un pistón ayudado por un sistema hidráulico.
- c) Etapa de mantenimiento de la presión de inyección, mientras se enfría la pieza. Esta etapa es necesaria para evitar pérdida de la forma por las contracciones derivadas del enfriamiento.
- d) Plastificación del material plástico del siguiente ciclo, mientras continúa el enfriamiento de la pieza inyectada. Durante esta etapa, el giro del husillo plastifica el material que se acumula ya fundido en la zona de reserva.
- e) Apertura del molde y expulsión de la pieza.

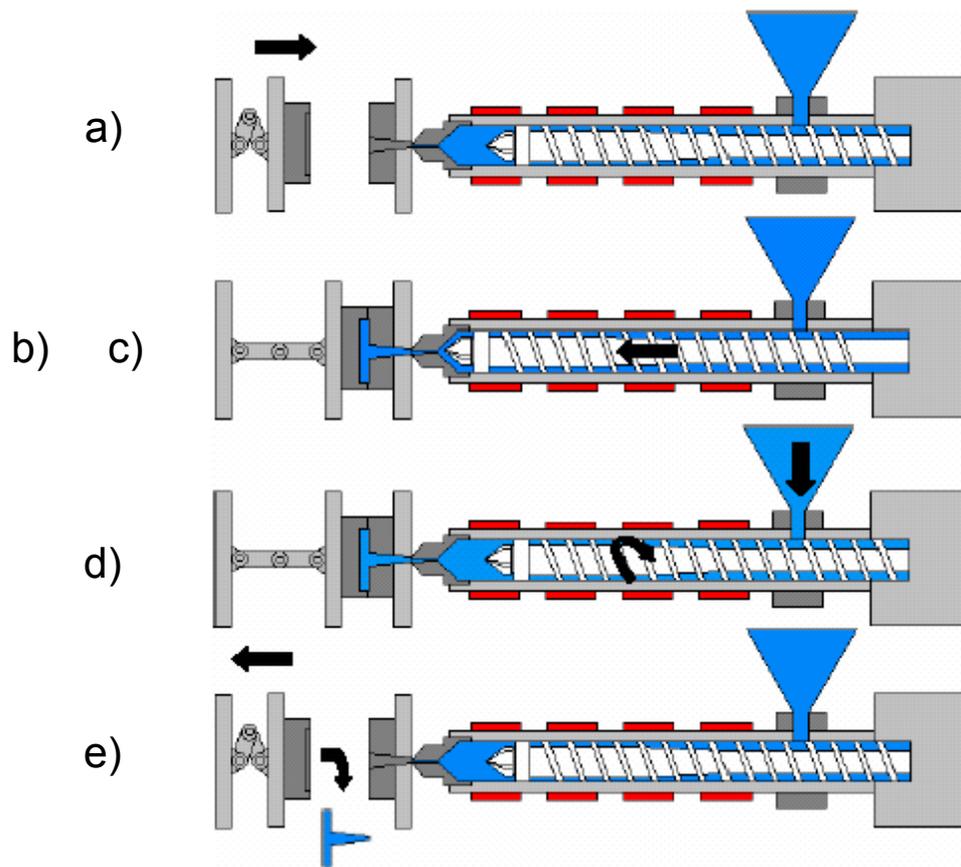


Fig. 2.2 Esquema del ciclo de inyección (proceso explicado en el texto) [18]

El proceso de inyección puede generar un alto nivel de orientación en las piezas. El llenado de la cavidad del molde es un proceso complejo en el que influyen, además de la naturaleza del polímero, intercambios de calor y altos niveles de cizalla cerca de las paredes del molde. Tadmor [19] propuso un modelo para analizar este flujo en el que el frente de avance del material permite desenroscar y estirar las macromoléculas cerca de la pared del molde, gracias a la alta cizalla existente en esta zona. Las moléculas estiradas son rápidamente enfriadas por la baja temperatura del molde, lo que impide su relajación, haciendo que conserven la orientación.

Este modelo, altamente aceptado, se esquematiza en la Fig. 2.3. y ha sido empleado, por ejemplo, para explicar la estructura en capas (piel-núcleo) de piezas inyectadas en polipropileno [18, 20, 21].

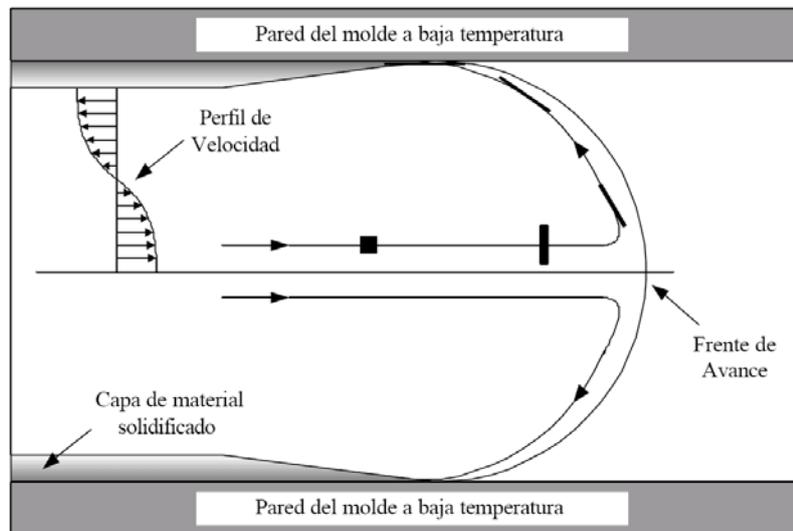


Fig. 2.3 Esquema del modelo de flujo de plástico fundido durante el proceso de inyección propuesto por Tadmor [19] (Figura tomada de la referencia [22]).

El comportamiento reológico del material vendrá determinado por su naturaleza química, arquitectura molecular, distribución de masas molares, etc. A mayor viscosidad, mayor tensión de cizalla y mayor orientación del fundido. Las temperaturas bajas de proceso también favorecen la orientación de los polímeros, bien porque conllevan viscosidades más elevadas (en boquilla) o porque los polímeros mantienen la orientación al enfriar rápidamente.

Moldeo por compresión

En el moldeo por compresión se da forma a una pieza mediante la acción combinada de la presión y la temperatura en el interior de un molde. Aunque este proceso se aplica mayoritariamente en termoestables o para la obtención de materiales compuestos, también se emplea en algunos termoplásticos que presentan dificultades en el procesado, como son el PTFE o el UHMWPE.

Para la fabricación de una pieza por moldeo por compresión se calienta una cavidad o

molde con una cantidad pre-pesada de material plástico (en forma de grana o polvo) entre dos planchas metálicas parejas, hasta una temperatura que permita que el material pueda fluir. Acto seguido se aplica presión a las dos planchas provocando que el material se extienda en el interior del molde rellenando todas las cavidades, como se indica en el esquema de la Fig. 2.4.

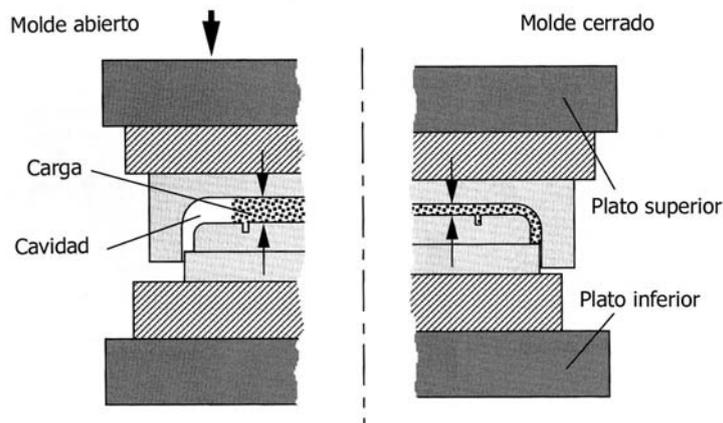


Fig. 2.4. Esquema del proceso de compresión, tomada de la referencia [23].

Por último tiene lugar una etapa de “fraguado”, que consiste en mantener la presión y temperatura para que tenga lugar el proceso de curado en el caso de los termoestables, o en el de los materiales termoplásticos un enfriamiento controlado para poder así expulsar la pieza con su forma definitiva.

2.1.2. Procesos continuos

Proceso de extrusión-calandra:

Para la producción de filmes y láminas delgadas de termoplásticos se suele emplear el proceso de extrusión-calandra. Durante la extrusión, se hace pasar un polímero fundido a través de la abertura de una boquilla de sección rectangular distribuyendo

uniformemente el material fundido sobre los rodillos de una calandra.

Al pasar el material por los rodillos de la calandra, se completa el proceso de moldeo y estabilización de forma:

- Se ajusta el espesor del filme o lámina, controlado por la separación u holgura entre rodillos
- Se proporcionan al filme o lámina el aspecto superficial deseado (liso, estriado, etc.), según sea el relieve de los rodillos
- Se enfría el filme o lámina estabilizando las dimensiones.

En el caso de filmes con materiales semicristalinos, la transparencia de éstos se puede ajustar en algunos casos controlando el enfriamiento en la etapa de calandrado.

Mediante este proceso de transformación se pueden crear filmes o láminas de espesores comprendidos entre $5\mu\text{m}$ y 3mm con pequeñas tolerancias y alta productividad. También es común encontrar al final del proceso de extrusión-calandra de poliolefinas alguna etapa adicional para tratar superficialmente los filmes y facilitar el pintado o lacado de los mismos. Estos tratamientos suelen ser a base de plasma, como el tratamiento corona, el flameado y el tratamiento por plasma de baja presión. En la Fig. 2.5 se muestra, como ejemplo, un esquema de un proceso de extrusión calandra típico con un tratamiento corona.

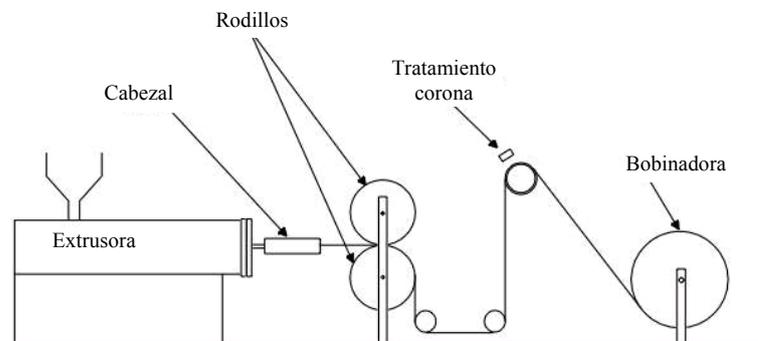


Fig 2.5 Esquema de un proceso típico de producción de filmes por extrusión-calandra con tratamiento superficial.

El efecto combinado de estirado y enfriamiento rápido que sufre el filme o lámina con los rodillos, puede provocar que las cadenas de polímeros queden parcialmente orientadas en la dirección del flujo de fundido. El nivel de orientación que desarrolla un filme obtenido por extrusión calandra vendrá condicionado por:

- La viscosidad del material.
- La temperatura y velocidad de salida por la boquilla de la extrusora
- La temperatura y velocidad de los rodillos

Coextrusión plana

La coextrusión consiste en la extrusión simultánea de varios polímeros a través de una misma boquilla. Con este procedimiento es posible realizar filmes de múltiples capas, combinándolas para obtener un producto que combine las propiedades de cada uno de los polímeros empleados

Algunas de las ventajas que tiene la coextrusión multicapa frente a la extrusión monocapa son:

- Mejor reparto de espesores
- Mejor comportamiento a fractura, ya que los defectos que se pudieran producir en el proceso de extrusión monocapa no se transmiten a la totalidad del material en la extrusión multicapa.
- Ahorro en materias primas y aditivos al combinar las propiedades de diferentes materiales.

Un ejemplo de sistemas multicapa son los filmes tricapa de alta barrera destinados al envasado, donde se mejoran las propiedades a barrera al oxígeno, mediante una capa interna de EVOH [24] y dos externas de polietileno. El sistema así formado, mantiene las propiedades mecánicas y la posibilidad de termosellado de las capas exteriores, a la vez que protegen de la humedad la capa central de EVOH, que aporta una alta impermeabilidad al oxígeno.

2.1.3. Recocido

El recocido es un tratamiento térmico que se aplica a algunos productos, sometiéndolos a temperaturas elevadas durante un tiempo determinado. Durante el proceso de recocido se persiguen diferentes objetivos, como son:

- Relajación de las tensiones residuales.
- Acelerar los cambios asociados a la recuperación del volumen específico.
- Conseguir una distribución de densidades homogénea en el producto
- Aumentar el grado de perfección cristalina que puedan desarrollar los materiales semicristalinos.

Durante el de recocido, sin embargo, se ha de tener la precaución de que la estabilidad dimensional de la pieza se preserve y que al mismo tiempo no aparezcan fenómenos de degradación térmica. Las temperaturas de recocido (T_{Rec}) dependen de la naturaleza de los polímeros, y suelen ser [23]:

- T_{Rec} ligeramente inferiores a la T_g de los polímeros amorfos
- $T_{Rec} \approx T_g + (T_f - T_g) * 2/3$ en el caso de los semicristalinos.

2.2. Polipropileno

El polipropileno (PP), cuya unidad repetitiva es $-\text{[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_n-$ se obtiene a partir de la polimerización del propileno, formando cadenas hidrocarbonadas con un sustituyente metílico por cada dos carbonos del esqueleto. Según la disposición tridimensional de estos sustituyentes, se pueden encontrar tres configuraciones posibles: polipropileno isotáctico (iPP), sindiotáctico (sPP) y atáctico (aPP). Si se extiende una cadena de polipropileno poniendo los carbonos que configuran el esqueleto en un plano, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.6, en el caso del iPP todos los grupos metilos estarían en el mismo lado del plano; en el sPP estarían alternos en cada lado del plano y en el aPP se encontrarían aleatoriamente en uno u otro lado. De estas tres configuraciones, sólo las que son regulares (sPP e iPP) son capaces de cristalizar.

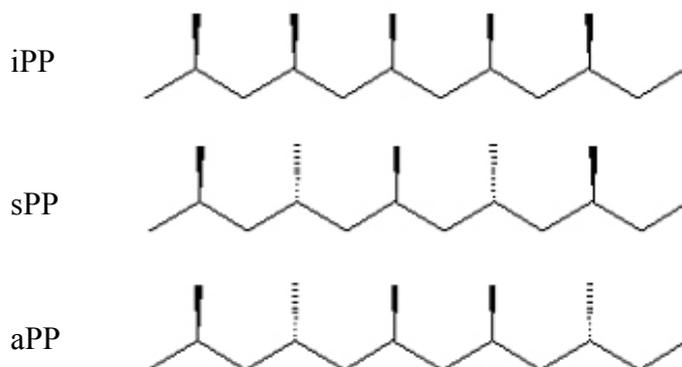


Fig. 2.6 Representación estereoquímica de las configuraciones del PP [25]

El polipropileno fue sintetizado a principios de 1954 por Giulio Natta, basándose en los trabajos sobre los catalizadores del polietileno desarrollados por Ziegler. Los catalizadores desarrollados por Ziegler y Natta fueron capaces de producir polipropilenos isotácticos de elevado peso molecular y alto control de la tacticidad, lo que permitió que se desarrollara un alto nivel de cristalinidad. Es precisamente esta alta cristalinidad la que suscita que sea el polipropileno isotáctico el grado de mayor interés

industrial con respecto a las configuraciones sindiotáctica y atáctica y que hace que presente mejores propiedades mecánicas. En este trabajo, cuando se hable de “polipropileno” sin especificar su tacticidad se hará referencia al iPP.

El polipropileno se introdujo rápidamente en el mercado al conservar un coste de producción bajo, similar al del polietileno, mostrando una mayor rigidez y resistencia a la temperatura que éste. Desde los años 60 hasta ahora, la producción de polipropileno ha evolucionado con la síntesis de nuevos catalizadores. Éstos han introducido una mayor eficiencia y estereoselectividad del PP producido así como la posibilidad de realizar copolímeros con otros monómeros (etileno, estireno, acrílicos...) para mejorar el balance de rigidez, tenacidad y resistencia térmica. Actualmente, con la última generación de catalizadores metallocénicos se ha conseguido adquirir un mayor dominio en la síntesis del polímero, llegando a controlar la polidispersidad, las masas moleculares, ramificaciones, adición de grupos funcionales en los extremos de las cadenas y la incorporación de 1-olefinas [26].

Una de las principales ventajas del PP es su baja densidad y alta rigidez, lo que permite reducir el peso de las piezas manteniendo el rendimiento mecánico. Además, presenta una gran durabilidad, alta resistencia química y buen aislamiento eléctrico. Estas propiedades hacen que el PP y sus derivados encuentren aplicación en múltiples sectores industriales (Fig. 2.7) como son el envase y embalaje (tapones, botellas, filmes, tubos...) automoción (parachoques, salpicaderos, baterías...), electrodomésticos, canalizaciones, mobiliario, juguetes, construcción, textil, agricultura, etc. Cabe destacar que alrededor de un 25% del total de polipropileno producido se destina al mercado del envase y del embalaje, en el que predomina el material en forma de film [1].



Fig. 2.7 Ejemplos de aplicación de filmes y piezas inyectadas en polipropileno.

2.2.1. Estructura cristalina del iPP

Los polímeros semicristalinos son aquellos formados por cadenas de polímeros estereoregulares, como el iPP. Esto hace que sean capaces de ordenarse espacialmente minimizando la energía libre del sistema mediante estructuras cristalinas. Estas estructuras se forman por plegamientos de cadenas y se pueden ordenar en distintos niveles según sus dimensiones, como se muestra en el esquema de la Fig. 2.8.

En un primer nivel se muestran las cadenas de polímero que mantienen un orden con las adyacentes, definiendo estructuras cristalinas caracterizadas por las distancias entre los átomos de la celdilla unitaria. En un segundo nivel, los plegamientos de las cadenas definen lamelas, caracterizadas por su espesor lamelar que puede ser del orden de decenas de nanómetros. En el nivel superior, las lamelas se encuentran formando parte de estructuras microscópicas, como son las esferulitas, de tamaños comprendidos entre 50 y 500 μm .

El crecimiento de los cristales poliméricos se efectúa básicamente por el aumento de la longitud de las lamelas. Cuando la cristalización se produce en condiciones estáticas a

partir del polímero fundido, las lamelas suelen crecer de forma preferencial en una dimensión, ya que presentan un plano cristalográfico donde la velocidad de crecimiento cristalino es mayor. El crecimiento radial de estas lamelas forma las esferulitas, constituyendo la principal morfología en la que cristalizan los polímeros y concentrando la fase cristalina.

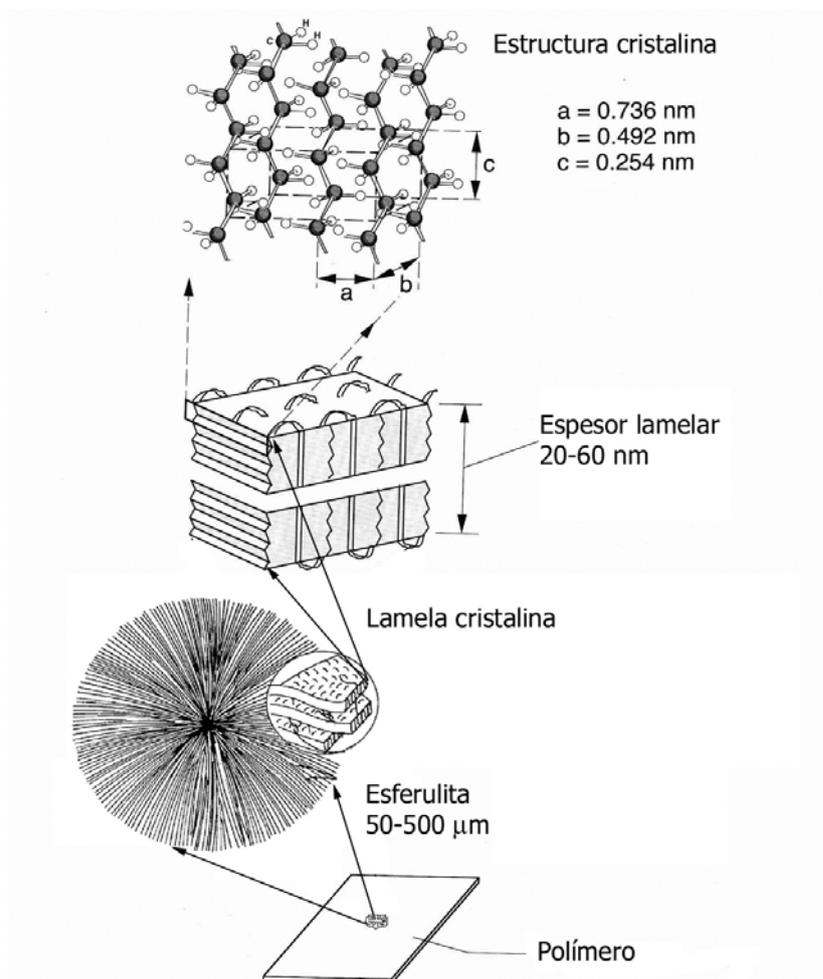


Fig. 2.8 Representación esquemática de la estructura molecular de un polímero semicristalino típico (tomada de referencia [23]).

La secuencia típica de formación de una esferulita a partir de un fundido empieza por una cadena que se pliega de forma espontánea originando un núcleo de cristalización. A esta cadena se le añaden otras adoptando conformaciones plegadas paralelas,

provocando la consolidación y crecimiento de una lamela cristalina. Durante el crecimiento lamelar, surgen defectos de empaquetamiento que provocan el origen de nuevas lamelas como ramificaciones de la lamela original. Conforme se van agregando nuevas cadenas, la estructura cristalina formada por las lamelas va creciendo, creándose en este proceso nuevas ramificaciones y conformando la estructura esferulítica. Este proceso de incorporación del fundido a las estructuras cristalinas continúa hasta que las lamelas se ven limitadas espacialmente por otras contiguas.

Al observar esferulitas por transmisión óptica con luz polarizada, es posible distinguir un patrón característico de birrefringencia a lo largo de los ejes de polarización, denominado cruz de Malta (Fig. 2.9). También se pueden mostrar otros patrones adicionales, como birrefringencia positiva o negativa, bandas radiales, etc. en función de la naturaleza química, la anisotropía dieléctrica de la celdilla unitaria y de la disposición tridimensional de las lamelas.

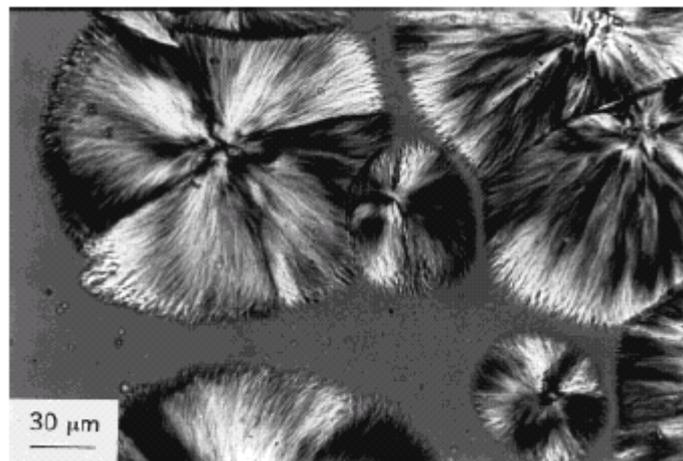


Fig. 2.9 Micrografía óptica de transmisión con luz polarizada de esferulitas de iPP en crecimiento (tomada de referencia [27])

Se considera que las lamelas dentro de la esferulita están envueltas por una matriz de fase amorfa, denominada espacio interlamelar, en el que se encuentran sin orden las cadenas que no se han incorporado a la fase cristalina. Una parte de esta fase puede

agregar a las lamelas posteriormente, en una etapa conocida como de cristalización secundaria. En el espacio interlamelar, además, se concentran aquellas cadenas que no se pueden incorporar a la fase cristalina porque tienen defectos en la tacticidad o ramificaciones en el esqueleto de la cadena. Para poder explicar la alta tenacidad de los materiales semicristalinos, se considera que algunas cadenas de este espacio interlamelar hacen de enlaces moleculares entre lamelas, actuando como transmisoras de tensiones entre los distintos dominios cristalinos [28-32].

2.2.1.1. Polimorfismo del iPP

El balance energético entre enlaces covalentes, potenciales de rotación intramolecular y, en algunos casos, interacciones no covalentes entre grupos funcionales de las cadenas, determina una conformación del polímero a la hora de plegarse. En algunos casos, las cadenas de un mismo polímero pueden adoptar conformaciones diferentes, originando distintas formas de empaquetamiento cristalino, lo que se conoce como polimorfismo cristalino. Las distintas fases cristalinas presentan diferencias en la geometría de la celdilla unitaria y cada fase posee una serie de propiedades características, derivadas de la estabilidad termodinámica y de la densidad del empaquetamiento.

Para el polipropileno isotáctico, existen cuatro conformaciones espaciales posibles, que dan lugar a cuatro fases cristalinas diferenciadas. El que se produzca una fase u otra, depende de varios factores, como pueden ser las condiciones de transformación (presión, temperatura, velocidad de enfriamiento, grado de cizalla), la presencia de agentes nucleantes específicos o la propia historia térmica del material. A continuación se describen las características más significativas de cada fase.

Monoclínica (α -PP)

Es la forma más común del iPP cristalino, en condiciones normales de cristalización desde fundido o disolución. Las dimensiones de la celda unitaria monoclínica son: $a =$

0.666 nm, $b = 2.078$ nm y $c = 0.6495$ nm, con ángulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 99.6^\circ$. La fase monoclinica del iPP (α -PP) tiene un espectro de difracción de rayos X característico, el cual se muestra en la Fig. 2.10. Los valores de densidad que se encuentran en la literatura son de 0.936-0.946 g/cm³ para el α -PP 100% cristalino y de 0.850-0.855 g/cm³ para el iPP amorfo [33].

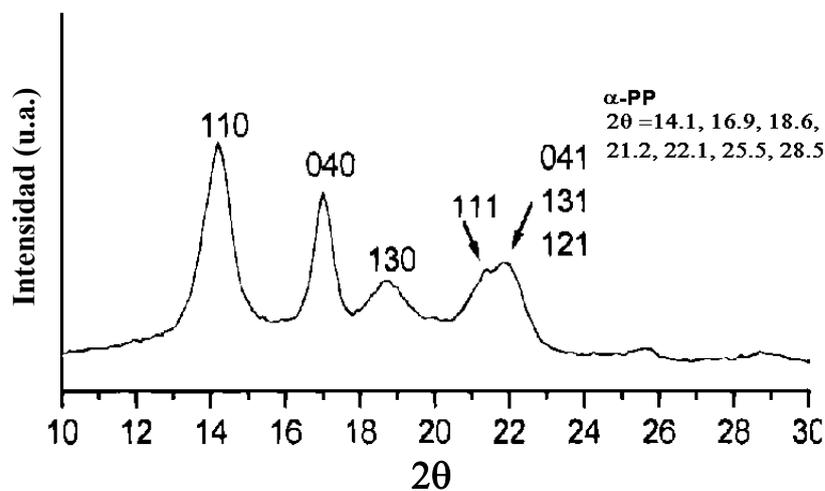


Fig. 2.10 Espectro de difracción de rayos-X del α -PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico así como los valores de 2θ establecidos [34].

Esta estructura cristalina se organiza en microestructuras lamelares, de espesores comprendidos entre los 50 y 200 Å. El iPP en esta fase presenta una tendencia única de las lamelas en las que se organizan bajo un patrón denominado entramado cruzado (cross-hatch), representado en la Fig. 2.11. Las lamelas principales (o radiales, en el crecimiento esferulítico) inducen, por un proceso epitaxial, el crecimiento de lamelas tangenciales secundarias [35]. Estas últimas están orientadas ortogonalmente a las radiales, y son metaestables frente a éstas cuando se produce un recocido cercano al punto de fusión. Si la proporción de lamelas tangenciales es superior a un tercio del total, las esferulitas de α -PP mostrarán una birrefringencia negativa en lugar de positiva [36].

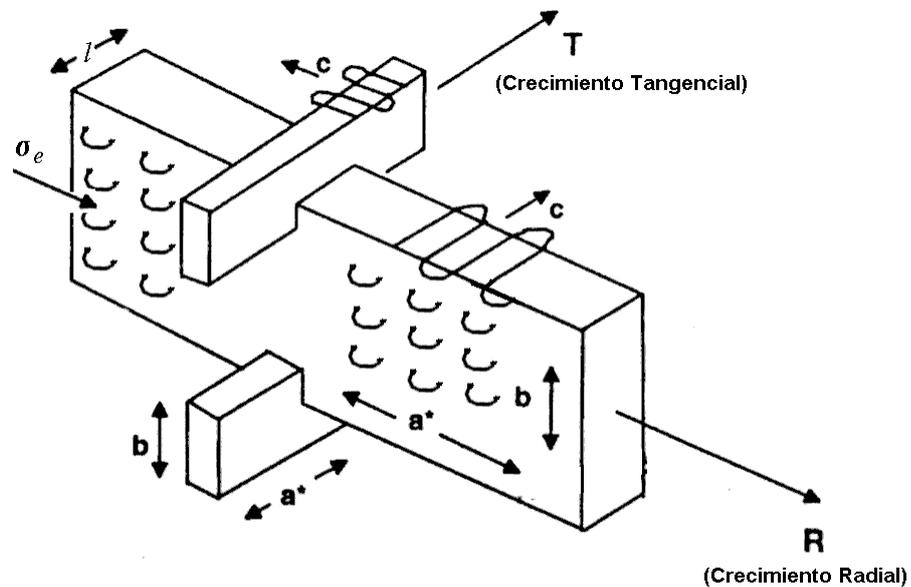


Fig. 2.11 Esquema del crecimiento lamelar del iPP, mostrando las direcciones de crecimiento radial (R) y tangencial (T), el espesor lamelar (l), la disposición aproximada de las cadenas y los ejes cristalográficos (a^* , b y c).

El punto de fusión para un polímero (T_f) está relacionado con el espesor lamelar (l) mediante la ecuación de Hoffman-Lauritzen [37]:

$$T_f = T_f^0 \left\{ 1 - \frac{2 \cdot \sigma_e}{\Delta h_f^0 \cdot l} \right\} \quad (2.1)$$

Donde σ_e es la energía interfacial de la superficie plegada de la lamela (como se indica en la Fig. 2.11), Δh_f^0 es el calor de fusión por unidad de volumen de cristal, l es el espesor lamelar, T_f es el punto de fusión observado y T_f^0 es el punto de fusión en equilibrio teórico. En el caso del α -PP, no existe un consenso acerca del valor de T_f^0 encontrando referencias con valores entre 180 °C y 220 °C [38]. El valor más verosímil para el α -PP es el de $T_f^0 = 188$ °C, al haber sido establecido con diferentes técnicas [39].

Algo similar ocurre con el valor de la entalpía de fusión de referencia para una muestra 100% cristalina (ΔH_f^0) en el que se encuentran valores entre 148 J/g [40] y 207 J/g [41] según se derive de estudios calorimétricos o de solubilidad, respectivamente.

Hexagonal (β -PP)

Fue identificada por Keith y col. en 1959 [42] y su espectro de difracción de rayos-X se caracteriza por dos picos en $2\theta = 16.2$ y 21 (ver Fig. 2.12). Aunque existen distintas propuestas para las dimensiones de la celda unitaria compatibles con el espectro de difracción, las más aceptada es la propuesta por Turner-Jones [43] ($a = b = 1.908$ nm, $c = 0.649$ nm, con ángulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$), confirmada por Samuels y Yee [44] en la que los picos observados corresponderían a las reflexiones de los planos (300) y (301). La densidad aceptada para una muestra 100% cristalina de β -PP es de 0.92 g/cm³ [38].

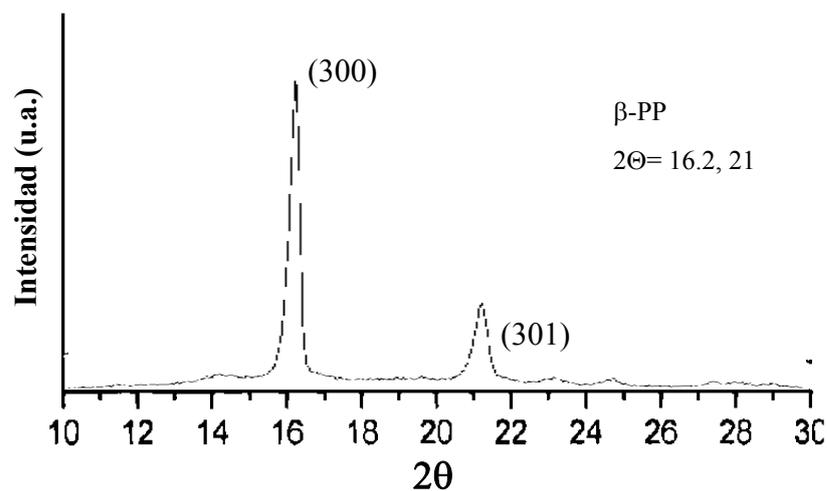


Fig. 2.12 Espectro de difracción de rayos-X del β -PP indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico y los valores de 2θ establecidos [45]

Las lamelas de la forma β del iPP se organizan de forma radial, sin mostrar inusual tendencia del α -PP a formar el entramado cruzado. Las β -esferulitas, se caracterizan por tener una birrefringencia negativa bajo luz polarizada. La formación de estas esferulitas se ve favorecida cinéticamente en el rango de temperaturas de 120-130 °C.

La fusión de la fase β -PP presenta una $T_f^0 = 184$ °C y $\Delta H_f^0 = 113$ J/g. El valor de ΔH_f^0 indica que esta fase es metaestable con respecto a la fase α . Debido a la competencia con la fase α más estable, la aparición de β -PP en condiciones de cristalización no isotérmica sólo ocurre cuando se da un enfriamiento brusco combinado con altos niveles de cizalla [46] o por la presencia de agentes nucleantes específicos como son las quinonas [36, 38].

La conversión de β -PP en α -PP se puede conseguir por fusión de la fase β por encima de los 140 °C y posterior recristalización [38] o a temperaturas inferiores por la acción de altas deformaciones de origen mecánico [47].

Triclínica (γ -PP)

Es la forma menos común en la que se encuentra el PP cristalizado. Su espectro de difracción se muestra en la Fig. 2.13, y aunque en un principio se consideraba que la forma γ del polipropileno presentaba una celda triclínica de dimensiones similares a la forma α , estudios posteriores [48] asignan su estructura cristalina a una disposición ortorrómbica con lamelas cruzadas no paralelas. La similitud de la celda cristalina con la del α -PP hace que ésta fase ejerza como agente nucleante del α -PP, por lo que es muy difícil obtener de forma aislada muestras de γ -PP. Los valores de densidad estimados son similares a los del α -PP.

Esta fase se transforma en α -PP por calentamiento. Esta es la razón que explica la ausencia de información acerca de sus características térmicas, y que en cualquier caso, al igual que con los valores de densidad, se suponen parecidas a las del α -PP [33].

Habitualmente, esta forma no se obtiene bajo las condiciones normales de procesamiento [49], ya que son necesarios bajos pesos moleculares ($M_n \approx 6000$) y presiones elevadas (superiores a 200 MPa), así como cadenas con defectos regulares producidos por catálisis metalocénica.

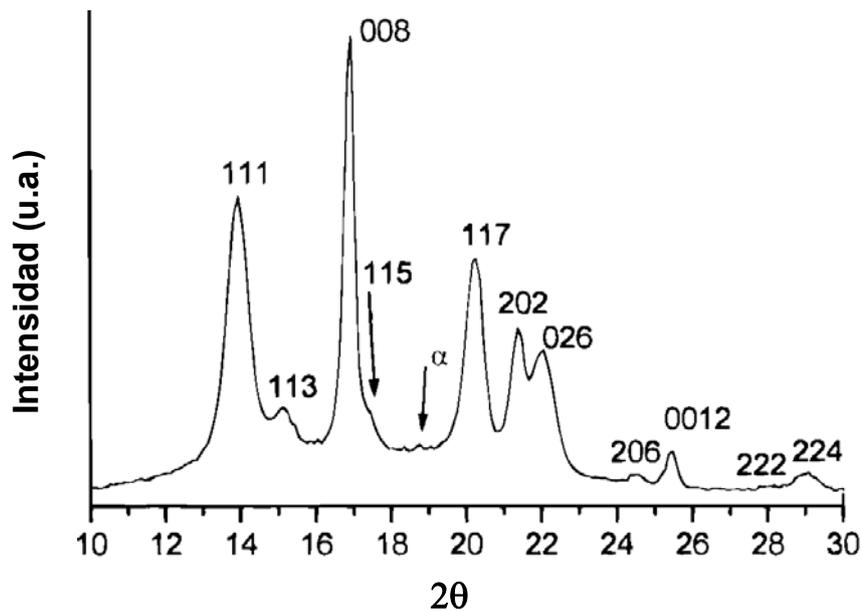


Fig. 2.13 Espectro de difracción de rayos-X del γ -PP indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico [34]

Mesomórfica o esméctica (sm-PP)

La forma sm-PP representa un estado de orden intermedio entre el estado amorfo y el estado cristalino, como se muestra en el espectro de difracción de la Fig. 2.14(a). A esta fase se le asigna una estructura hexagonal aunque manteniendo la conformación helicoidal característica de la fase α -PP [50].

La fase sm-PP aparece cuando se enfría bruscamente el iPP y por lo tanto, puede tener una importancia relativamente alta en procesos en los que se da esta característica. Éste

es el caso de la transformación de filmes, en los que se desarrolla esta fase al enfriarse a gran velocidad incluso a temperatura ambiente, debido a su reducido espesor. Aunque esta fase es estable a temperatura ambiente, se puede transformar en α -PP si se somete a un proceso de recocido a una temperatura por encima de 70-80 °C [51-53], como se muestra en la Fig. 2.14, o mediante la aplicación de deformación plástica [54].

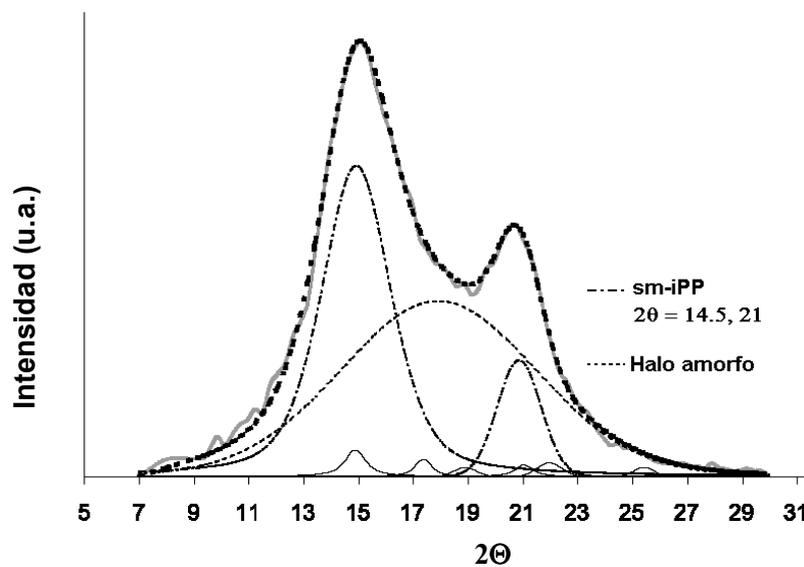


Fig. 2.14 Espectro de difracción de rayos-X del sm-PP indicando los valores de 2θ establecidos para los dos picos [50]

2.2.1.2. Microestructura y morfología inducida.

La morfología del iPP se puede describir en diferentes bloques estructurales, ordenados jerárquicamente según la escala de su magnitud [33]:

- Estructura cristalina.
- Morfología lamelar (tamaño, organización, etc.)
- Morfología esferulítica y estado de dispersión en mezclas (blends).
- Macroestructuras de tipo piel-núcleo y otros gradientes morfológicos.

En los dos primeros niveles de organización tiene una gran influencia las características moleculares del polímero (tacticidad, entrecruzamiento, polidispersidad, M_w , etc.). En los siguientes niveles, aun estando parcialmente influenciados por los mismos fenómenos, interviene de forma más clara los procesos de transformación involucrados. Cuando las condiciones de cristalización del fundido no son estáticas, sino que tienen lugar con gradientes de cizalla y de temperatura importantes, la estructura esferulítica se ve alterada en función de estas tensiones.

Puesto que los polímeros son cadenas macromoleculares, tienden a orientarse en la dirección del flujo de fundido. El efecto de esta orientación durante la cristalización tiende a aumentar el número de núcleos de cristalización en la dirección paralela al flujo (nucleación lineal), provocando un crecimiento anisotrópico de lamelas cristalinas. Las estructuras que se obtienen, son las que se muestran en la Fig. 2.15, ordenándose según aumenta el grado de orientación: esferulitas (a), elipsoides (b), hatillos (c) y morfologías de nucleación lineal, como las estructuras shish-kebab (d). Estas últimas consisten en un núcleo central orientado en la dirección del flujo cubierto con laminillas dispuestas en intervalos regulares.

El caso más extremo de orientación se produce en los procesos de obtención de fibras, donde las estructuras que se producen son de tipo cilíndrico. Conforme se aumenta la velocidad de estirado en la formación de fibras, el diámetro de estas estructuras cristalinas disminuye [55].

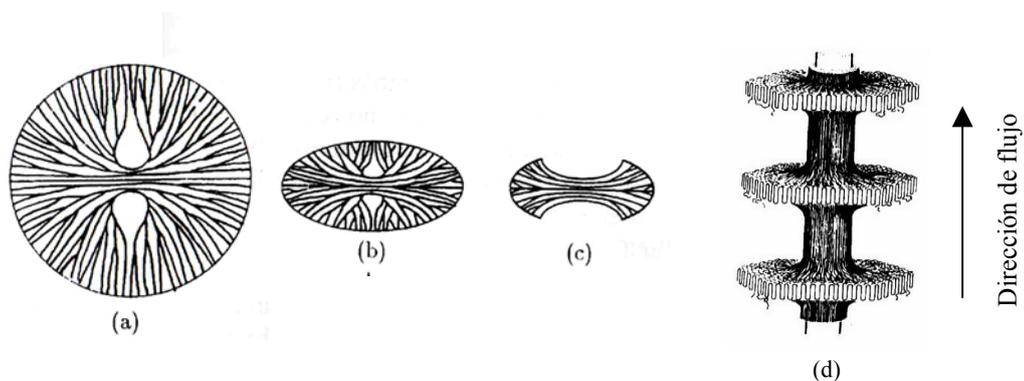


Fig. 2.15 Morfologías cristalinas obtenidas según aumenta el grado de orientación: (a) esferulitas, (b) elipsoides, (c) hatillos y (d) estructuras shish-kebab. Imagen adaptada de referencia [55]

En la morfología cristalina que se desarrolla en el proceso de transformación, también pueden influir otros parámetros, además de la dirección de flujo. Uno de estos parámetros sería la presencia de cargas o aditivos que puedan actuar como agentes nucleantes. En función de la actividad de la superficie de estas partículas para generar núcleos que inicien el proceso de cristalización, se acelerará este proceso originando un mayor número de esferulitas, con una reducción del tamaño de las mismas. También hay que tener en consideración aquellas superficies que están en contacto con el fundido de polímero, como son algunas partes de las máquinas (rodillos, paredes de molde, etc.) que también pueden tener actividad nucleante.

Por último, cabe considerar que los gradientes de temperatura también afectan a la morfología cristalina, dotándoles de una apariencia parabólica orientada hacia la dirección del gradiente de temperatura [56].

2.2.2. Copolímeros etileno-propileno

El iPP se caracteriza por presentar una temperatura de transición vítrea (T_g) en torno a los 0°C , lo que provoca que su tenacidad 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 de iPP que introduzca mecanismos de deformación que absorban más energía. Esta fase dispersa se puede obtener por:

- Realización de mezclas (blends) con otros polímeros.
- Copolimerización del iPP con otras poliolefinas de menor T_g , como el polietileno, poliisobutileno, etc.

La realización de mezclas bien dispersas es complicada, ya que el iPP, como las poliolefinas en general, presenta una baja humectabilidad, por lo que las mezclas no suelen ser compatibles. Para facilitar el proceso de mezclado y la dispersión de la fase gomosa se emplean agentes compatibilizantes que pueden ser de naturaleza polimérica

(por ejemplo polipropileno modificado con ácido maleico), peróxidos (en el caso de extrusión reactiva), etc. La copolimerización del iPP con otras poliolefinas presenta como principal ventaja frente a las mezclas, una gran compatibilidad entre las dos fases. Al estar unidas por enlaces covalentes, no precisan de agentes de acoplamiento externos, resultando en una notable mejora de la dispersión.

Uno de los procesos empleados para la obtención de copolímeros de etileno propileno se lleva a cabo con catalizadores de tipo Ziegler-Natta en un mismo reactor (proceso Novolen® en fase gaseosa- BASF [26]). Este método, que es el que se ha empleado en la síntesis de los materiales empleados en esta tesis, permite obtener copolímeros de etileno-propileno con un máximo del 40% de etileno, con un buen control de la morfología del polipropileno y la del copolímero, pudiendo adicionarse este último al azar o en bloque.

Copolímeros etileno-propileno al azar

En el caso de los copolímeros al azar, se introducen “defectos” etilénicos en la secuencia del iPP de forma aleatoria, dificultando principalmente la cristalización, cuando las secuencias son lo suficientemente largas. Ello conlleva una reducción de la densidad y mejoran sensiblemente las propiedades ópticas del material, aumentando la claridad y la transparencia. Los copolímeros etileno-propileno al azar se suelen conocer de forma genérica como EPR (ethylene-propylene rubber).

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

En ocasiones, además de etileno y propileno, se añade un monómero diénico, como el EPDM (ethylene-propylene-diene monomer), lo que permite la reticulación y por lo tanto, la obtención de un elastómero.

Copolímeros etileno-propileno en bloque

En los copolímeros etileno-propileno en bloques o EPBC (ethylene-propylene block copolymers), el comportamiento de cada secuencia de polímero es bastante similar al del homopolímero respectivo, por lo que el sistema permite la cristalización separada de cada uno de los bloques. Por otro lado, las zonas de conexión entre las secuencias también presentan unidades de los dos bloques, lo cual hace que en algunos casos se empleen en mezclas como agentes compatibilizantes.

Como la adición del copolímero en bloque no afecta tanto a los fenómenos de cristalización como en el caso de los copolímeros al azar, se conservan altos índices de cristalinidad sin variaciones en el punto de fusión. Esto los convierte en materiales más resistentes a la temperatura y más rígidos que los copolímeros al azar para un mismo contenido de etileno. Por otro lado, la adición del etileno les proporciona microdominios más blandos, que les permiten mejorar las propiedades al impacto del iPP y a bajas temperaturas. Estos microdominios se manifiestan como pequeñas partículas globulares en la superficie de las esferulitas de iPP [57, 58].

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 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniendo la temperatura de fusión por encima de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por último, cabe mencionar que considerando un proceso de síntesis de EPBC en un único reactor, como el proceso Novolen®, éstos se pueden considerar como una mezcla especialmente bien compatibilizada de PP, PE y EPR. A partir de estudios realizados con técnicas de fraccionamiento por elución a temperatura variable (TREF) se encontró que el análisis de las fracciones obtenidas para un EPBC con un 8% de etileno constan de un 50% de iPP homopolímero, 30% de copolímeros en bloque (con largas secuencias de etileno y de propileno) y 20% de EPR [59].

2.3. Comportamiento a fractura

A menudo, la rotura de una pieza en servicio no ocurre de manera similar a un ensayo de tracción, sino que ocurre por la propagación de grietas a niveles tensionales inferiores a los determinados según el comportamiento mecánico. Para estudiar estos fenómenos se desarrolló la mecánica de la fractura, que se basa en la hipótesis de que el fallo de un cuerpo se inicia en una grieta con un radio de curvatura próximo a cero (idealmente agudo). En la punta de esta grieta, o zona de proceso, se acumulan las tensiones y se localizan los fenómenos de fractura y deformación plástica.

La aplicación de la mecánica de la 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. El comportamiento a fractura de un material es muy sensible a pequeñas variaciones morfológicas y estructurales, debido a que los fenómenos que tienen lugar durante la fractura están localizados en una zona muy concreta delante de la punta de la entalla. Este hecho permite emplear la mecánica de la fractura como una herramienta indirecta a la hora de detectar variaciones estructurales en los materiales.

Modos de fractura

Una grieta en un sólido puede ser sometida a tres modos diferentes de aplicación de tensión, tal como se ilustra en la Fig. 2.16. El modo I es un modo de apertura en tracción y es el más importante desde un punto de vista técnico por ser el más comúnmente encontrado. El modo II se denomina de apertura por cizalla y el modo III de apertura en desgarró. Las propiedades a fractura de un material dependerán del modo en el que haya sido ensayado.

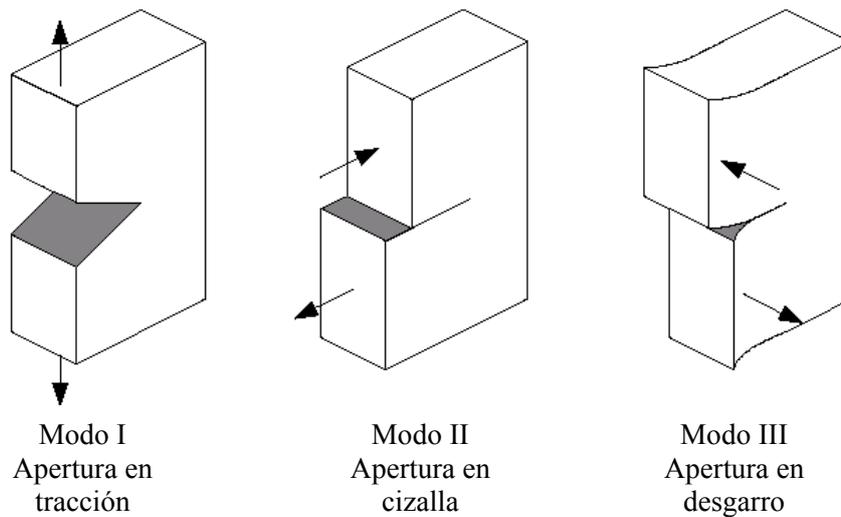


Fig. 2.16 Esquema de los tres modos simples de apertura de una grieta.

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 complementarias, que se diferencian en el desarrollo de deformaciones plásticas en torno a la entalla, durante el proceso de fractura. La Fig. 2.17 muestra de forma esquemática las diferencias entre estas tres teorías.

Cuando la fractura ocurre dentro del rango de comportamiento elástico, es decir, en ausencia de deformaciones plásticas, se puede aplicar la teoría de la mecánica de la fractura elástico-lineal (LEFM). En esta teoría se asume como hipótesis inicial que la práctica totalidad de la energía que se requiere para la fractura de una probeta se invierte en la propagación de la grieta. El análisis de la LEFM no considera que se puedan dar de forma extensiva procesos de deformación plástica en la punta de la entalla. Para los procesos de fractura que conllevan una deformación plástica significativa, se desarrolló la teoría de la mecánica de la fractura elasto-plástica (EPFM). Esta teoría introduce la consideración de fenómenos de enromamiento previos a la propagación estable de una grieta. Por último, la teoría de la mecánica de la fractura post-cedencia (PYFM) establece como hipótesis que la propagación de la grieta transcurre siempre a través de una zona que ha sufrido previamente deformación plástica.

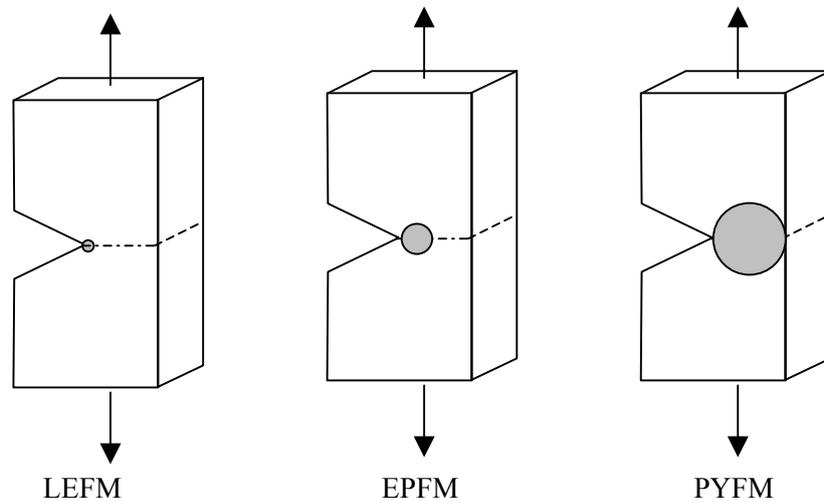


Fig. 2.17 Esquema de las tres aproximaciones de la mecánica de la fractura. La zona sombreada circular representa la extensión de la deformación plástica que se desarrolla durante el proceso de fractura.

A continuación se describen brevemente los parámetros que se obtienen de la aplicación de las distintas aproximaciones de la mecánica de la fractura y se explicará con más detalle la mecánica de la fractura post-cedencia, ya que es la que se emplea en este trabajo.

2.3.1. Mecánica de la fractura elástico lineal

El trabajo original de Griffith [60] es la base de la determinación de la energía de fractura. Se considera que el crecimiento de una grieta de δa , se puede relacionar, mediante un balance energético con el trabajo realizado por la fuerza externa, W_{ext} , y la energía elástica almacenada en el material, U_{el} :

$$\frac{\partial}{\partial a}(W_{ext} - U_{el}) \geq 2\gamma \frac{\partial A}{\partial a} \quad (2.2)$$

donde ∂A es el incremento de área superficial asociado con el incremento de longitud de grieta ($\partial A = t \partial a$ para una placa de espesor t) y γ es la energía libre superficial (ver Fig. 2.18). G_c es la energía requerida para incrementar la grieta de una unidad de longitud en una probeta de espesor unitario y se denomina energía de fractura o tasa crítica de liberación de energía.

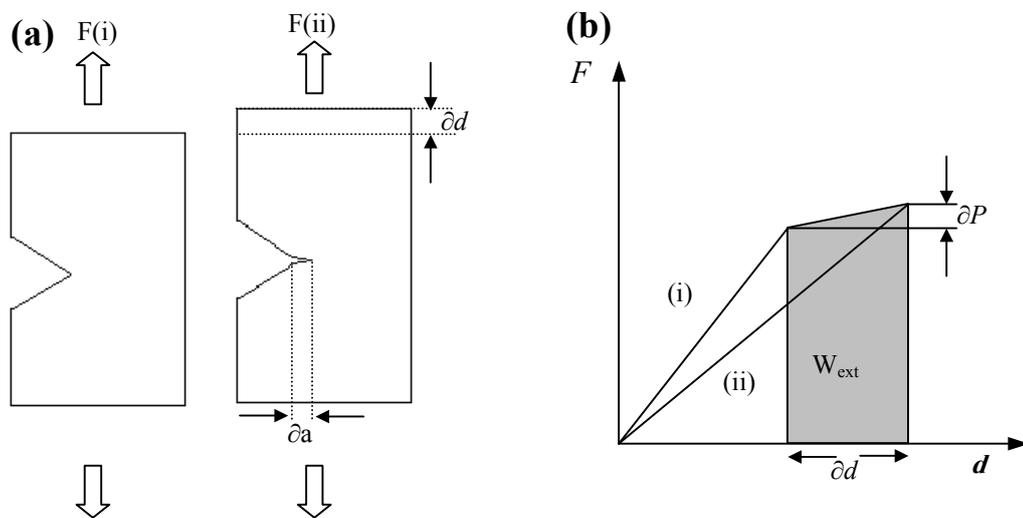


Fig. 2.18 Esquema del concepto de la LEFM: (a) avance infinitesimal de una grieta (∂a) en una probeta y (b) cálculo de la energía a partir de la curva F vs. d .

En el caso de un comportamiento elástico lineal, el valor crítico de la tasa de liberación de energía se expresa de la siguiente manera:

$$G_c = \frac{F_c^2}{2t} \frac{\partial C}{\partial a} \quad (2.3)$$

donde F_c es el valor crítico de la fuerza aplicada para el cual ocurre la propagación de la grieta y:

$$C = \frac{d}{F} \quad (2.4)$$

siendo d , el desplazamiento. El valor de la energía de fractura se puede determinar cuando se puede establecer la relación entre C y a (avance de grieta).

Otra aproximación para describir la fractura del material se desarrolló a partir del análisis del estado tensional alrededor de la punta de la grieta. Irwin [61] propuso que K es el factor de intensidades de tensiones que relaciona la intensidad de tensión cerca de la grieta con la carga aplicada y la geometría de la pieza. Para el modo I este factor estaría definido como

$$K_I = Y\sigma_0 a^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

donde σ_0 es la carga aplicada e Y es una función que depende del tamaño de la grieta y de la geometría de la probeta. La propagación de la grieta es posible cuando el factor de intensidad supera un valor crítico:

$$K_I \geq K_{IC} \quad (2.6)$$

siendo K_{IC} una propiedad intrínseca del material, la tenacidad a la fractura. El valor crítico del factor de intensidad de tensiones se obtiene a partir de la expresión (2.5), cuando el valor de la tensión aplicada se corresponde con el del inicio de la propagación de grieta. Tanto K_C como G_c están relacionados entre sí. En el modo I esta relación es la siguiente:

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E^*} \quad (2.7)$$

donde E^* es el módulo de Young en tensión plana (E), y $E \cdot (1-\nu^2)$ en deformación plana (siendo ν el coeficiente de Poisson).

Influencia del estado tensional

Se dice que existe un estado de *deformación plana* cuando un cuerpo sometido a tensión en sus dos direcciones principales (1 y 2 en la Fig. 2.19) mantiene una sección constante, por lo que las deformaciones en el eje del espesor son nulas ($\epsilon_{33} = 0$). Las únicas deformaciones que se producen son, pues, las correspondientes a los ejes 1 y 2.

$$\epsilon_{33} = \frac{\sigma_{33}}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{22} + \sigma_{11}) \quad (2.8)$$

Como se deduce de la expresión (2.8), para poder mantener una deformación transversal nula, es preciso que exista una componente de tensión en el eje del espesor que anule el efecto de contracción lateral. Este estado de tensiones se suele dar en materiales rígidos y de espesor grueso.

Por otro lado, se dice que existe un estado de *tensión plana* cuando la tensión normal al espesor es tan pequeña en relación con las otras dos, que se puede considerar nula. Este estado de tensiones se presenta en láminas delgadas o en la superficie libre de elementos estructurales y se caracteriza por la existencia de deformaciones en la dirección del espesor ($\epsilon_{33} > 0$).

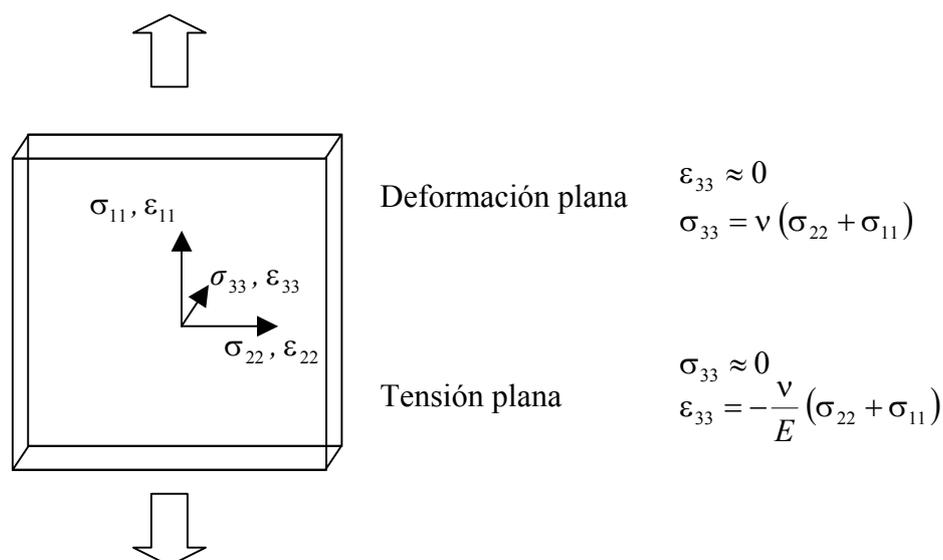


Fig. 2.19 Representación esquemática del estado de tensiones. Se dice que está en

estado de deformación plana cuando $\varepsilon_{33} = 0$ y de tensión plana si $\sigma_{33} = 0$. Cuando el espesor de la pieza no es lo bastante delgado para aproximar un estado de tensión plana, ni lo suficiente grueso para deformación plana, se dice que se encuentra en un estado tensional de modo mixto.

Los valores del parámetro K están sujetos a variaciones dependiendo del espesor de la pieza y del estado tensional en que se encuentra. En la Fig. 2.20 se representa esquemáticamente la evolución del factor crítico de intensidad de tensiones con el espesor. Se puede observar que el valor de K_{IC} en tensión plana aumenta con el espesor hasta alcanzar un máximo. Conforme aumenta el espesor, el estado tensional se aproxima al de deformación plana, encontrando una reducción de K_{IC} con el espesor debido a las mayores restricciones a la contracción existentes en deformación plana. En el estado tensional de deformación plana, K_{IC} tiende a alcanzar un valor constante.

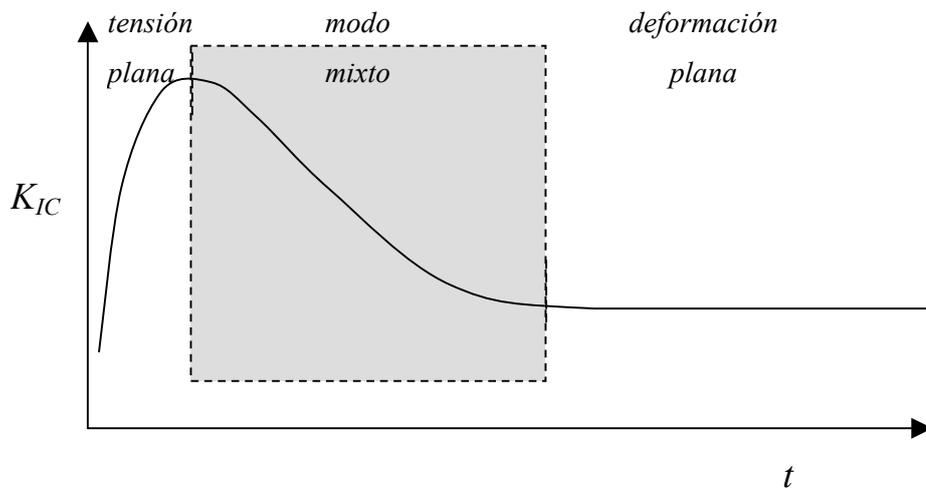


Fig. 2.20 Evolución del factor crítico de intensidad con el espesor y el estado tensional de la muestra. La zona sombreada corresponde al estado de tensional de modo mixto.

Como el valor de K_{IC} determinado en condiciones de deformación plana no depende del espesor de la pieza a partir de un determinado valor y además es inferior al de modo mixto y tensión plana, es el parámetro que se suele emplear en los cálculos teóricos para estimar la tenacidad de una pieza, de geometría y material determinados. Para establecer este valor y garantizar que una probeta se encuentra en deformación plana, se utiliza el siguiente criterio geométrico:

$$t, a (W - a) \geq 2.5 \frac{K_{IC}^2}{\sigma_y^2} \quad (2.9)$$

donde t y W son el espesor y la anchura de la probeta respectivamente, y σ_y es la tensión a cedencia del material.

Deformación plástica en la punta de la grieta.

La concentración de tensiones que existe cerca de la punta de la entalla puede ser mayor que el valor de tensión de cedencia del material, por lo que en muchos casos puede aparecer una cierta deformación plástica. Irwin propuso una corrección [62] del factor de intensidad de tensiones (K_I), sumando a la longitud de grieta (a) un término correspondiente al tamaño de la zona plástica (r_p). El desarrollo de esta corrección conduce a la definición de la apertura de grieta (δ), COD (Crack Opening Displacement) como un parámetro relacionado con la deformabilidad plástica del material:

$$\delta = \frac{4\sigma_y}{E} \sqrt{(a + r_p)^2 - x^2} \quad (2.10)$$

Cuando la apertura de la misma alcanza un valor crítico, CTOD (*Critical Tip Opening Displacement*) se produce la propagación de la grieta ($x = a$):

$$\delta_c = \frac{4}{\pi} \frac{K_{IC}^2}{E\sigma_y} \quad (2.11)$$

Según esta aproximación, el valor de la apertura de la punta de la grieta en el momento del inicio de la propagación es una propiedad intrínseca del material, ya que es función de parámetros característicos (E , K_{IC} y σ_y). Esta aproximación, a pesar de considerar algunas deformaciones plásticas en la punta de la grieta, sólo es válida si el tamaño de la zona plástica es pequeño en comparación con las dimensiones de la probeta.

2.3.2. Mecánica de la fractura elasto-plástica

La mecánica de la fractura elasto-plástica (EPFM) se desarrolló, como se ha comentado anteriormente, para los sistemas en los que la deformación plástica delante de la grieta absorbe una considerable cantidad de energía. En estos casos, los criterios de ensayo para la determinación de K_{IC} no son aplicables, incluso aplicando la corrección de Irwin.

La mecánica de la fractura elasto-plástica se basa en el concepto de la integral J de Rice [63]. Ésta 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 sometido a la acción de una carga, que contiene una grieta. Cuando J alcanza un valor crítico J_C , la grieta comienza a propagarse. El valor de J_C representa cuantitativamente el momento en el que una grieta comienza a propagarse de manera estable en el seno de un material bajo una serie de condiciones tensionales, geométricas y ambientales establecidas. Este parámetro crítico de la fractura elasto-plástica tiene en cuenta la pérdida de linealidad entre la tensión y la deformación en la punta de la grieta.

Físicamente, la integral J definida a lo largo de un contorno alrededor de la punta de la grieta es equivalente a la variación de energía potencial asociada a la extensión de la grieta (a):

$$J = - \frac{1}{t} \left. \frac{\partial U}{\partial a} \right|_{d=\text{cte}} \quad (2.12)$$

Donde U es la energía, medida como el área debajo de la curva fuerza-desplazamiento, para el avance de una longitud de grieta determinada; t es el espesor de la probeta y d el desplazamiento. El valor de J_C se puede hallar experimentalmente mediante el procedimiento que se resume en la Fig. 2.21 a partir de la curva de resistencia a la fractura en función del crecimiento de la grieta (curva J-R) y su intersección con la línea de enromamiento, definida por:

$$J = 2\Delta a\sigma_y \quad (2.13)$$

J_{IC} representa, pues, el valor mínimo al que tiene que llegar J (en modo I) para empezar la propagación de grieta.

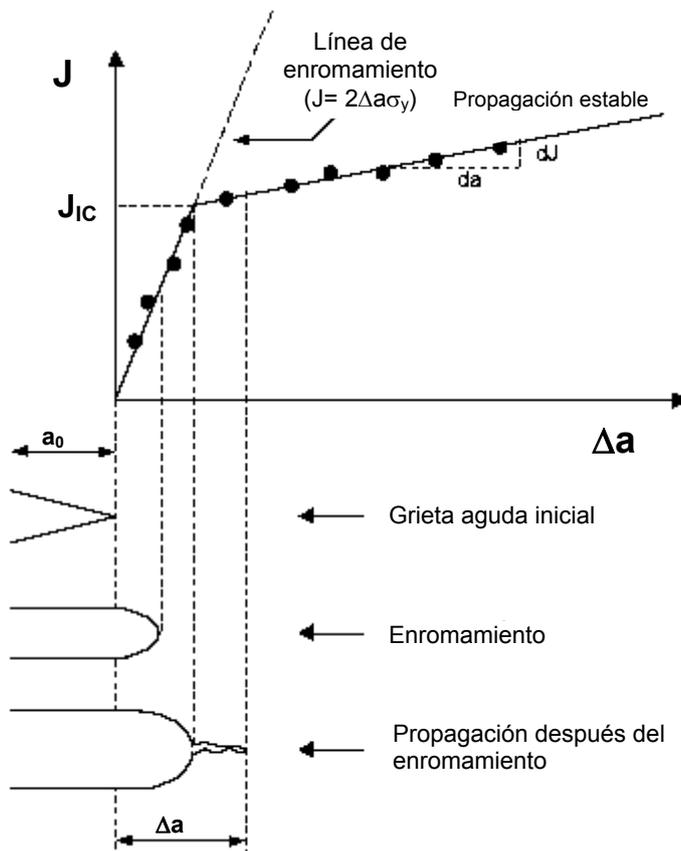


Fig. 2.21 Determinación experimental de J_{IC} mediante la construcción de la curva J-R. Figura tomada de referencia [17].

Aunque el procedimiento para la determinación de J_{IC} ha sido normalizado en materiales metálicos por la ASTM (*American Society for Testing Materials*) [64], entre las versiones de 1981 y de 1989 existen diferencias significativas, que afectan básicamente a la selección de los puntos válidos para la construcción de la curva J-R, así como la definición del valor de J_{IC} en la curva J-R. El comité TC4 de laESIS propuso un protocolo para la determinación de las curvas J-R en plásticos [65], si bien todas las normas tienen en común que se establece como requisito que las dimensiones de la probeta garanticen un estado tensional de deformación plana:

$$a, (W - a), t \geq 2.5 \left(\frac{J_{IC}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (2.14)$$

El valor de la Integral J está aceptado para la determinación de la tenacidad a la fractura de materiales metálicos dúctiles y aunque también se usa en materiales poliméricos, la validez del concepto de línea de enromamiento ha sido puesta en duda por varios autores [66, 67] (y referencias contenidas). Otro de los problemas que presenta el método es su difícil aplicación a velocidades de impacto, la medición con precisión del avance de la grieta y la imposibilidad de aplicarlo a filmes y láminas delgadas debido a las restricciones geométricas de la probeta establecidas para el ensayo.

2.3.3. Mecánica de la fractura post-cedencia

La LEFM y la EPFM se emplean en la caracterización de materiales frágiles o que desarrollan un nivel de plasticidad en la punta de la entalla limitada. Sin embargo, para materiales que presentan una gran ductilidad y en los que se produce una cedencia completa del material antes de que la grieta empiece a propagarse, no es posible aplicar las teorías anteriormente descritas [68]. La teoría que permite evaluar la resistencia a la fractura de estos materiales es la mecánica de la fractura post-cedencia (PYFM) y la técnica que se emplea es el trabajo esencial de fractura, más conocido por sus siglas inglesas EWF (essential work of fracture).

Esta técnica tiene su origen en los estudios de crecimiento estable de grieta, realizados por Broberg en los años 60 [5], que sirvieron de fundamento para que Cotterel y Reddel [4] y más tarde Mai y Cotterel [6, 7] en los años 70 desarrollaran una metodología para la caracterización a fractura de láminas metálicas delgadas [67, 69-75]. Esta técnica fue aplicada con éxito por primera vez en 1986 a materiales plásticos [76] y desde entonces se ha incrementado su uso en la caracterización a fractura de numerosas familias de plásticos, e incluso para la fractura de papel [77-79]. En la Tabla 2.1 se indican, agrupadas por materiales, una selección de publicaciones que hacen referencia a la técnica del EWF en polímeros.

Tabla 2.1. Publicaciones en las que se emplea el método EWF para la caracterización a fractura de diferentes materiales

Polímeros	Referencias
Poli(etileno) (LDPE, HDPE)	[8, 72, 76, 80-86]
Poli(amida) PA	[8, 76, 81, 87-95]
Poli(carbonato) PC	[9, 10, 88, 96-100]
Acrilonitrilo butadieno estireno ABS	[10, 92, 101-103]
Poli(butileno-tereftalato) PBT	[10, 12, 97, 98, 104-107]
Poli(etileno-tereftalato) PET	[11, 81, 97, 108-112]
Poli(oxi-metileno) POM	[14]
Poli(propileno) PP	[15, 47, 53, 82, 93, 113-125]
Poli(etileno) de peso molecular ultra alto UHMWPE	[102]
Biopolímeros	[126]
Elastómeros termoplásticos	[12, 127]
Poli(acetato de celulosa)	[97]
Poli(eterimida)	[97]
Poli(imida) PI	[81, 97]
Poli(éter-éter-cetona) PEEK	[97, 128]
Poli(etileno-naftalato) PEN	[97, 129, 130]
Poli(fenileno-éter) PPE	[90]
Poli(cloruro de vinilo) PVC	[131-135]
Poliésteres amorfos a-COP	[129, 136-139]
Poli(metilmetacrilato) PMMA	[140]
Poli(etileno-tereftalato glicol)PETG	[141]

Es precisamente en los polímeros donde se encuentra un mayor número de casos en los que la técnica del EWF se ha mostrado muy útil a la hora de evaluar la influencia de diferentes parámetros en el comportamiento a fractura, que no podría haberse llevado a cabo mediante la LEFM y EPFM. Por ejemplo, se ha empleado esta técnica para evaluar la influencia que tiene en la tenacidad la variación de diferentes parámetros de ensayo en tensión plana, como son la velocidad de sollicitación [14, 69, 81, 100, 102-104, 107, 112, 113, 115, 131, 133, 136, 138, 141-144], temperatura [86, 92, 98, 100, 101, 105, 112, 130, 143] y espesor de las probetas [9, 12, 69, 82, 99, 103, 104, 106-108, 133].

El método del EWF ha permitido estudiar la influencia en las propiedades a fractura que provocan la variación de distintos parámetros característicos de los polímeros, como son la masa molecular media (M_w) [86, 137, 145, 146], la anisotropía molecular [143], la

densidad de entrecruzamientos [138, 147], etc. También se ha estudiado con esta técnica la influencia en la tenacidad de la estructura y morfología cristalina, como el grado de cristalinidad [47, 82, 114, 116, 128, 148, 149] y la orientación [85, 108, 110, 118, 132].

Al estar los procesos de fractura relacionados con parámetros microestructurales de los materiales, éstos pueden ser investigados indirectamente mediante la técnica del EWF [150], encontrando aplicaciones para el estudio indirecto de procesos complejos, como el envejecimiento térmico [86] o la transición dúctil-frágil en ciertos sistemas [87, 113, 146]. Esta sensibilidad de los resultados hace que la técnica del EWF haya sido empleada para establecer relaciones entre procesado y propiedades [85, 99, 118, 121, 125, 135], como parámetros de inyección [151, 152] o tratamientos de recocido [53, 110, 125, 131].

En el caso de mezclas (blends) diferentes grupos han utilizado este método para optimizar las propiedades variando la composición de las mismas [89, 91, 92, 94, 111, 127, 153-156]. Otras variantes de esta aplicación las encontramos en el caso de materiales reforzados, en los que se evalúa la influencia de la carga en la tenacidad mediante el EWF [95, 157], o la eficacia de distintos aditivos, como agentes compatibilizantes [119, 158] o de adhesión interfacial [93].

Cálculo de los parámetros de fractura mediante el EWF

La teoría del trabajo esencial de fractura se basa en la división de la energía involucrada en un proceso de fractura de una probeta entallada (W_f) en dos términos: un término, llamado trabajo esencial (W_e), que involucra la energía de cedencia y de propagación de la grieta, y un segundo término, denominado no esencial (W_p), que agrupa todos los fenómenos de deformación plástica y disipación viscosa que transcurren durante la fractura:

$$W_f = W_e + W_p \quad (2.15)$$

Puesto que W_e está relacionado con la energía de fractura, siguiendo el razonamiento de Griffith, debe ser por tanto proporcional a las superficies creadas y W_p , al estar relacionado con fenómenos de deformación plástica, proporcional al volumen de la zona deformada. Estos conceptos se ilustran en el esquema de la Fig. 2.22.

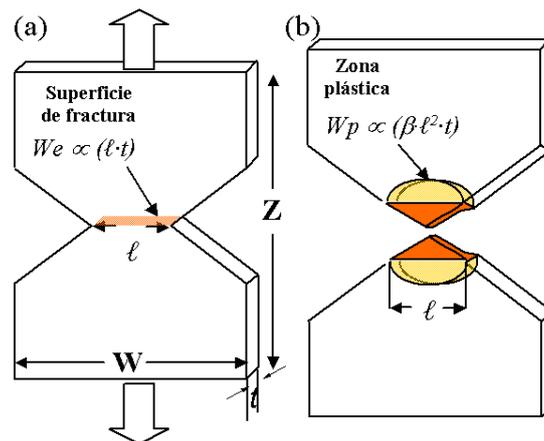


Fig. 2.22 Esquema de una probeta DDENT antes (a) y después (b) del ensayo de fractura, indicando las zonas de proceso (zona de fractura y zona plástica)

Si escribimos la relación (2.14) en función de sus términos específicos, encontramos la siguiente expresión:

$$W_f = w_e \cdot \ell \cdot t + \beta \cdot w_p \cdot \ell^2 \cdot t \quad (2.16)$$

Donde w_e es el trabajo esencial de fractura específico, w_p es el trabajo plástico específico, t es el espesor de la probeta y ℓ es la longitud del ligamento de fractura (como se indica en la Fig. 2.22). β es un factor de forma que está relacionado con la geometría de la zona plástica resultante. Por ejemplo, si la zona plástica tuviera una forma semicircular, entonces:

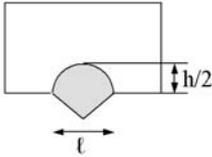
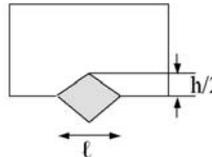
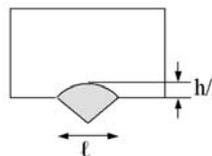
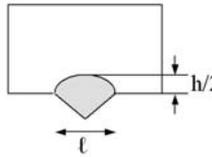
$$\beta = \frac{\pi}{4} \quad (2.17)$$

de tal forma que

$$\beta \cdot \ell^2 \cdot t = \pi \cdot \left(\frac{\ell}{2}\right)^2 \cdot t \quad (2.18)$$

corresponde con el volumen de la zona plástica. Otros valores de beta calculados para diferentes geometrías de la zona plástica se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Geometrías de la zona plástica y la relación con el parámetro β .

Geometría		Valor de β
Circular		$\beta = \frac{\pi}{4}$
Diamante		$\beta = \frac{\pi \cdot h}{2 \cdot \ell}$
Elíptica		$\beta = \frac{\pi \cdot h}{4 \cdot \ell}$
Parabólica		$\beta = \frac{h}{k \cdot \ell}$

Dividiendo la ecuación (2.20) por la sección de ligamento, $\ell \cdot t$, obtenemos que el trabajo específico de fractura es una función lineal de la longitud de ligamento:

$$w_f = w_e + \beta \cdot w_p \cdot \ell \quad (2.19)$$

Así pues, para determinar de forma experimental el trabajo esencial de fractura, w_e , se ha de obtener la energía específica de fractura (w_f) de una serie de probetas con diferentes longitudes de ligamento (ℓ). Representando los valores de w_f frente a ℓ se puede obtener una recta por regresión lineal, determinando los parámetros de fractura w_e y βw_p como ordenada en el origen y pendiente respectivamente.

Criterios de aplicabilidad

Para que se pueda aplicar correctamente la metodología del trabajo esencial de fractura, es preciso observar que se cumplen ciertos requisitos experimentales y metodológicos, que se detallan a continuación:

Longitud de ligamento máxima y mínima:

El establecimiento de un límite máximo de longitud de ligamento en las probetas DDENT debe garantizar que el campo de deformaciones no se vea afectado por los bordes de la probeta. Además, como se requiere que la sección de ligamento esté en cedencia antes de que se propague la grieta, las zonas plásticas (r_p) de cada entalla deben de solaparse. (Fig. 2.23-c). Estos criterios se combinan mediante la siguiente condición:

$$\ell_{\max} < \text{Min} (2 \cdot r_p, W/3) \quad (2.20)$$

Siendo W la anchura de la probeta y r_p el radio de la zona plástica:

$$r_p = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{E \cdot w_e}{\sigma_y^2} \quad (2.21)$$

en el caso de una zona plástica circular. Tanto el criterio de $W/3$ como el de $2 \cdot r_p$ se han puesto en duda en numerosos trabajos por ser muy conservadores, habiéndose aplicado la técnica del EWF con éxito en longitudes de ligamento superiores [11, 81, 97, 108, 110].

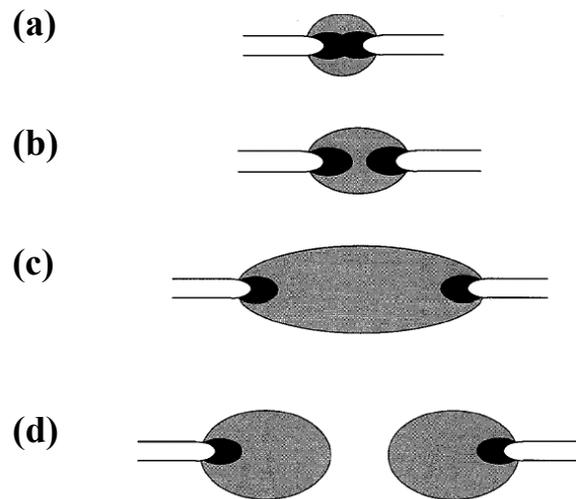


Fig. 2.23 Esquema de las zonas de proceso (en negro) y zonas plásticas (en gris) en función de la longitud de ligamento [159].

(a) Deformación plana (b) modo mixto (c) tensión plana y (d) desconexión de las zonas plásticas.

El criterio de longitud mínima se aplica debido al cambio de estado tensional conforme se reduce la longitud de ligamento. En ligamentos largos, el estado tensional es de tensión plana, pero si el ligamento es muy corto, entonces las zonas de proceso de las dos entallas interactúan y la propagación de la grieta ocurre bajo unas mayores condiciones de triaxialidad (Fig 2.23-a y 2.23-b), incorporando más características de deformación plana conforme se reduce la longitud de ligamento. Otro aspecto a considerar, a la hora de establecer la longitud de ligamento mínima, es que las entallas estén orientadas perpendicularmente a la aplicación de la fuerza. En base a estas consideraciones, el protocolo define la longitud mínima del rango a ensayar como:

$$\ell_{\min} > \text{Max}(3 \cdot 5 \cdot t, 5\text{mm}) \quad (2.22)$$

Criterio de uniformidad tensional:

Aunque en muchos materiales se ha comprobado que la transición entre tensión plana y modo mixto ocurre a 3-5 veces el espesor, hay que destacar que en numerosos sistemas

este criterio no es exacto, observando que en filmes delgados se aprecia esta transición hasta los 5mm [10, 113]. Esta es la razón por la que diferentes autores [10, 97, 113] han optado por determinarlo mediante la aplicación del criterio de Hill. Este consiste en representar la tensión neta máxima en el ligamento (σ_{net}) en función de ℓ y observar para qué valor de ℓ , σ_{net} se desvía del valor teórico de $1.15 \sigma_y$ predicho por Hill [160].

$$\sigma_{\text{net}} = \frac{F_{\text{max}}}{\ell \cdot t} \quad (2.23)$$

En la Fig. 2.24(b) se muestra la aplicación del criterio de Hill, observándose que para las longitudes de ligamento en las cuales $\sigma_{\text{net}} > 1.15 \cdot \sigma_y$, el valor de w_f se desvía de la tendencia lineal (Fig. 2.24-a).

Puesto que son numerosos los casos en los que el criterio de $\sigma_{\text{net}} = 1.15 \sigma_y$ no se cumple, sin afectar apreciablemente a las condiciones de tensión plana, se plantea en la última revisión la modificación de este criterio. En ésta revisión [16], el criterio que se adopta es el de la existencia de un mismo estado de tensiones en todo el rango de longitudes de ligamento, independientemente de cuál sea éste. Se sugiere que se represente σ_{net} frente a ℓ estableciendo que se acepten los valores que no se desvíen de la media de σ_{net} en más de un 10% garantizando así la uniformidad en el estado tensional.

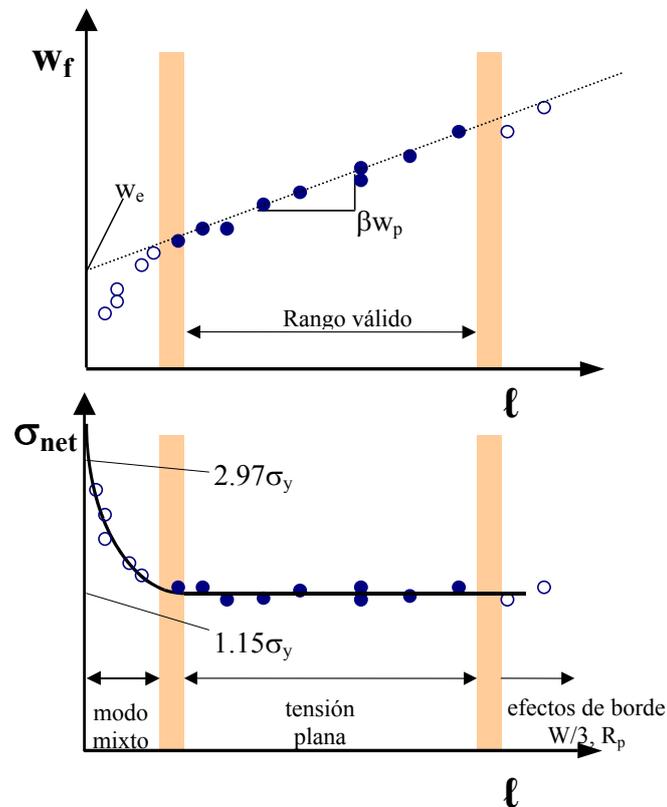


Fig. 2.24 (a) Representación esquemática de la determinación del trabajo esencial de fractura representando w_f vs. ℓ y **(b)** comprobación del estado de tensiones representando σ_{net} vs. ℓ [17].

Criterio de similitud en la forma de las curvas F-d

Para que el método EWF pueda aplicarse la propagación de la grieta en las probetas DDENT debe transcurrir de la misma manera en todas las longitudes de ligamento. Esta condición se puede comprobar de forma experimental si las curvas F-d son similares entre sí. Cuando aparecen inhomogeneidades en el material o se producen errores experimentales en la colocación de la probeta o en el proceso de entalla, se suelen obtener desviaciones en las curvas F-d. Otra posible causa de desviaciones puede ser que los niveles de orientación de los materiales sean diferentes, en función de cómo se hayan obtenido las probetas.

Otras consideraciones

El número de probetas a ensayar no está estipulado y su número óptimo varía según el material. A partir de estudios estadísticos [72] se observa que es necesario ensayar un mínimo de quince longitudes de ligamento, siendo 20 el número recomendable. También se recomienda rechazar, de la regresión lineal, los puntos que se desvíen de la recta más de dos veces la desviación estándar de la regresión [16].

Por otro lado, la calidad de la entalla también afecta considerablemente a los resultados de w_e siendo recomendable garantizar un radio de entalla inferior a 40 μm .

Como pequeñas desviaciones en la determinación de la longitud de ligamento (ℓ) afectan notablemente a los valores de w_e y βw_p , esta tiene que ser determinada con exactitud (después de agudizar las entallas), con algún instrumento que permita una precisión mínima de 0.01 mm.

Separación de las contribuciones de iniciación y propagación

El interés por determinar las contribuciones de iniciación y propagación de la grieta por separado ha sido objeto de estudio en la aplicación del método EWF. En los primeros trabajos en los que se trató este tema, se consideró la hipótesis que el trabajo específico de iniciación tenía que ser disipado íntegramente en la zona de proceso, y por lo tanto el término no esencial debía de ser nulo. Así, para la determinación del término esencial de iniciación, Mai y col. [76] calcularon una regresión lineal de los valores energéticos de iniciación con la imposición de pendiente 0, aunque los resultados no acabaron de confirmar esta hipótesis, al no ser el término esencial de iniciación constante con ℓ .

El hecho de que algunos materiales presenten curvas carga-desplazamiento con una caída brusca en el momento de la iniciación de la propagación de la grieta sugiere el interés en separar las contribuciones energéticas de iniciación (I) y de propagación (II), para así poder interpretar mejor los términos involucrados en el método EWF y obtener

parámetros correspondientes a los diferentes procesos que intervienen durante la deformación y fractura de probetas DDENT [161].

Una de las aplicaciones que se puede obtener al separar las contribuciones de la energía total de fractura, es la de determinar un parámetro correspondiente a la tenacidad en deformación plana [162, 163]. Se han propuesto dos métodos para dividir la energía consumida en la fractura de una probeta DDENT en dos componentes, esquematizados en la Fig. 2.25:

a) Trabajo a cedencia y trabajo de estricción y propagación [161]:

$$w_f = w_{f,y} + w_{f,n} = (w_{e,y} + \beta w_{p,y} \cdot \ell) + (w_{e,n} + \beta w_{p,n} \cdot \ell) \quad (2.24)$$

b) Trabajo irreversible de iniciación y trabajo de propagación [115]:

$$w_f = w_{f,I} + w_{f,II} = (w_{e,I} + \beta w_{p,I} \cdot \ell) + (w_{e,II} + \beta w_{p,II} \cdot \ell) \quad (2.25)$$

El primer método, propuesto por Karger-Kocsis [161], corresponde a la Fig. 2.25 (a). La fuerza máxima de la curva F-d divide la energía de fractura en dos componentes: $W_{f,y}$ (trabajo de cedencia) y $W_{f,n}$ (trabajo de estricción y propagación). Por contra, el criterio de trabajo irreversible de iniciación representado en la Fig. 2.25(b) y desarrollado por Ferrer-Balas y col. [115] define el punto para la partición de energía al final de la estricción del ligamento, justo antes del inicio de la propagación de la grieta. La energía de fractura se separa en dos términos, W_I (proceso irreversible de iniciación) y W_{II} (propagación de grieta y disipación de energía en zona plástica). El apelativo de “iniciación irreversible” hace referencia al proceso de estricción de la sección de ligamento, que es un fenómeno de deformación plástica y que se incluye en este término. En este método, la energía elástica absorbida durante la cedencia del ligamento se considera como parte de W_{II} , y no en el proceso de iniciación.

Cuando se compararon ambos métodos con láminas de u-PVC [133] el criterio de “trabajo a cedencia” parecía dar mejores resultados al relacionarlos con valores

obtenidos a velocidades de impacto. Sin embargo, para materiales con una marcada estricción antes de la propagación de grieta, el criterio de “trabajo de iniciación” es el que da mejores resultados [115, 162].

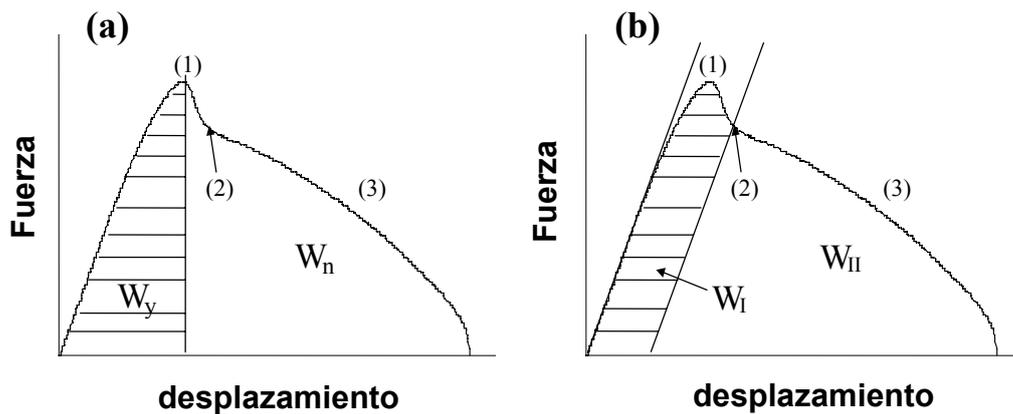


Fig 2.25 Esquema de los métodos de partición de energía de las curvas F-d:
 (a) Criterio de trabajo a cedencia.
 (b) Criterio de trabajo de iniciación irreversible.
 (1) tensión máxima, (2) inicio de propagación de grieta y (3) zona de propagación estable

2.3.4. Consideraciones entre los diferentes parámetros de fractura

Como se expuso al principio de este apartado, el objetivo de la mecánica de la fractura es el de obtener parámetros independientes de la geometría del ensayo (intrínsecos del material). Las diferentes aproximaciones de la LEFM y la EPFM proporcionan parámetros que representan la tenacidad del material, como K_C (y sus relacionados G_C o CTOD) y J_c . La mecánica de la fractura post-cedencia persigue separar el trabajo de fractura del resto de contribuciones extrínsecas (deformación plástica, disipación viscosa, etc.) debido a las deformaciones plásticas que se producen antes de la propagación de la grieta.

El término de trabajo esencial de fractura, w_e y el parámetro J_C son formalmente equivalentes entre sí en condiciones puras de tensión plana, como muestran Cotterell [164] y Mai y Powell [84], por lo que el parámetro w_e también representa la tenacidad del material:

$$w_e = t \int_0^{\bar{\varepsilon}_n} \bar{\sigma} d\bar{\varepsilon} + \int_{\varepsilon_n}^{\delta_C} \sigma(\Delta_1) d\Delta_1 = J_C \quad (2.26)$$

donde el primer término corresponde a la cedencia del material y representa la energía absorbida durante la formación del cuello ($\bar{\sigma}$ y $\bar{\varepsilon}$ son la tensión y deformación verdaderas, y $\bar{\varepsilon}_n$ es la deformación verdadera en el momento de cedencia). En el segundo término, correspondiente al avance de una grieta en la zona ya cedida, σ y Δ_1 son la tensión ingenieril y la apertura de grieta en la zona de proceso respectivamente, mientras que ε_n y δ_C son la deformación ingenieril de cedencia y la apertura crítica de grieta (CTOD).

Es interesante observar que la ecuación 2.26, refleja la relación de w_e y J_C con el CTOD (δ_C). Se puede demostrar que éste último parámetro puede obtenerse al representar el alargamiento a fractura (d_f) de las probetas DDENT frente al ligamento, y calcular su extrapolación a ligamento cero.

Aunque la comprobación experimental de la igualdad entre J_C y w_e ha sido comprobada para múltiples materiales [8, 10, 76, 84, 99, 145, 159], existen algunas objeciones a esta equivalencia, ya que el trabajo de estricción (correspondiente al primer término de la ecuación 2.26) depende del espesor y, por tanto, no es intrínseco. Este hecho es la causa de la relación entre tenacidad y espesor, mostrada anteriormente en la Fig. 2.20. Mientras el estado de tensiones es tensión plana pura, la tenacidad de fractura crece linealmente con el espesor hasta alcanza un máximo y decrece después hasta el valor de deformación plana.

El trabajo esencial de fractura se determina por regresión lineal y separa la energía absorbida por la zona de proceso de la zona plástica, por lo que no determina la energía

en el inicio de la propagación de la grieta, sino el valor de la resistencia al avance de la grieta una vez esta ya empieza a propagarse. El valor de J_C [84], se determina al inicio de la grieta, por lo que el espesor real es mayor que al final del proceso de fractura. Además, el parámetro J_C incorpora términos extrínsecos como el trabajo plástico desarrollado alrededor de la zona de la entalla, que no se reflejan en el valor de w_e .

Según el análisis realizado por Pardoen [75], conforme las probetas son más delgadas, estas diferencias se minimizan, y entonces w_e puede ser considerado también como un indicador de la resistencia al inicio de la grieta. Aunque en algunos casos tanto el método de integral J como el del trabajo esencial de fractura se puedan aplicar, la facilidad experimental del método EWF con respecto al de la determinación de las curvas J-R hacen del primero una alternativa más práctica.

2.4. Mecanismos de deformación plástica

La naturaleza viscoelástica de los polímeros hace que su comportamiento ante una sollicitación mecánica dependa de la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) y de la temperatura (T). En un ensayo mecánico, a una T y $\dot{\epsilon}$ determinadas, la deformación total resultante es la suma de tres componentes:

- *Deformación elástica instantánea*, debida a modificaciones en las longitudes y ángulos de enlaces, así como rotaciones de los mismos, que al cesar la sollicitación se recupera de forma inmediata. Es un proceso reversible que obedece la Ley de Hooke y se asocia a deformaciones inferiores al 2-3%.
- *Deformación plástica*, producida por el deslizamiento de segmentos de cadenas, con una componente altamente viscosa descrita por la Ley de Newton. Es una deformación permanente o no recuperable y que puede llegar hasta un 1000%.
- *Deformación viscoelástica*, debida al movimiento no restringido de segmentos de cadenas. Es una deformación recuperable, aunque en la práctica, existen procesos viscoelásticos tan lentos que frente al tiempo de ensayo pueden ser considerados como deformaciones plásticas.

La componente elástica siempre se encuentra presente en todo proceso de deformación, mientras que los procesos viscoelásticos y plásticos aparecen cuando se alcanzan mayores niveles de deformación. A escala molecular, es posible identificar diversos mecanismos de deformación, todos ellos relacionados con el deslizamiento relativo de cadenas y que pueden clasificarse en dos grupos [165]:

- *Procesos de cedencia extensiva*: Favorecen la deformación permanente y se dan esencialmente a volumen constante, sin pérdida de cohesión molecular.
- *Procesos de cavitación*: La deformación se encuentra altamente restringida y localizada presentándose descohesión molecular que conduce a cambios importantes en la densidad del sistema.

En materiales monofásicos (los homopolímeros semicristalinos estarían considerados dentro de este grupo), los mecanismos típicos de deformación son la cedencia por cizalladura (shear-yielding) y el crazing, mientras que en sistemas multifásicos, se puede tener refuerzo por deformación de fase elastomérica, crazing múltiple, cedencia por cizalla múltiple, cavitación o combinaciones de ellos.

Cedencia por cizalladura (shear yielding)

Estos micromecanismos conducen a un cambio permanente en las dimensiones o forma del cuerpo e implican movimientos translacionales de cadenas del polímero, alcanzando amplias deformaciones gracias a que los enredos moleculares actúan como puntos resistentes. Puede presentarse de forma difusa o localizada, dependiendo de la magnitud de la zona influenciada por el proceso.

En el caso de polímeros semicristalinos, su carácter bifásico hace que la cedencia por cizalladura sea considerada como un proceso localizado en torno a las regiones cristalinas, como se describe en la Fig. 2.26 [166, 167]. La existencia de la fase amorfa (en estado casi-gomoso), permite que los cristales sufran leves distorsiones (rotación, cizalla y deslizamiento intralamelar) de carácter reversible. A medida que se incrementa la deformación, se acentúan los procesos localizados de deformación en los cristales (deslizamiento, twinning, transformación martensítica) que conduce a que los agregados lamelares se destruyan y las cadenas se reorientan irreversiblemente (pull-out). Finalmente las zonas amorfas y cristales son orientados en la dirección del estiramiento (estructura fibrilar).

En cambio, en polímeros amorfos dicho micromecanismo conduce, por lo general, a una escala mayor de movimientos cooperativos de las cadenas por lo que el proceso se manifiesta de forma difusa (zonas de cizalladura) en la región deformada, aunque se puede observar una transición a procesos localizados al aumentar ϵ , reducir T (en particular, a $T < T_g$), o por el efecto de algún tratamiento térmico.

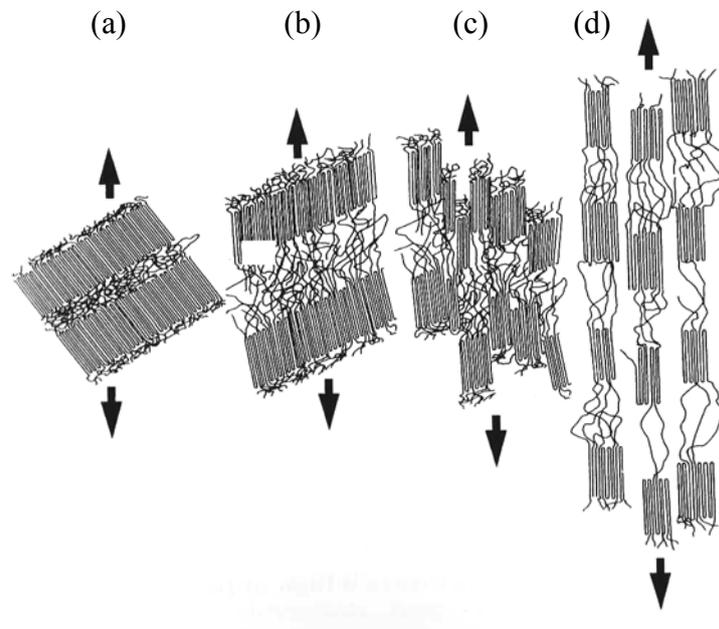


Fig. 2.26 Representación esquemática del proceso de transformación en los polímeros semicristalinos: (a) estado no deformado; (b) extensión de las moléculas de unión y movimiento de las cadenas en el interior de las lamelas; (c) fragmentación de las lamelas; (d) alineamiento según la dirección de tensión (tomado de la referencia [23]).

La cedencia localizada también puede manifestarse como consecuencia de inhomogeneidades e inestabilidades de origen geométrico (defectos superficiales o internos) presentes en el proceso de deformación, promoviendo la concentración de la deformación plástica. Esto ocasiona una reducción de la sección efectiva alcanzando la cedencia y deformándose plásticamente con mayor rapidez que el resto del material, formando un cuello. La manifestación de dicho cuello involucra un fenómeno de reblandecimiento por deformación propio del material que contribuye a que la zona pueda continuar deformándose de forma estable a menores tensiones que el resto del material.

Cedencia por cavitación: crazing

De los micromecanismos de deformación asociados a un proceso de cavitación en polímeros, el más importante corresponde a la formación de *crazes* (*crazing*). Éste

mecanismo se ilustra en la Fig. 2.27 y consiste en la generación de un sistema interpenetrado de microvacíos que se desarrollan en el plano perpendicular a la dirección de tracción principal. Estos microvacíos están estabilizados por microfibras de material por lo que no llegan a coalescer [165]. Las microfibras actúan como puentes en la microgrieta (craze), permitiendo la transmisión de la carga, estabilizando la craze y dando resistencia. La ruptura de estas fibrillas da lugar comúnmente a la coalescencia de los microvacíos, dando origen a grietas que propiciarán la fractura del material, de un marcado carácter frágil.

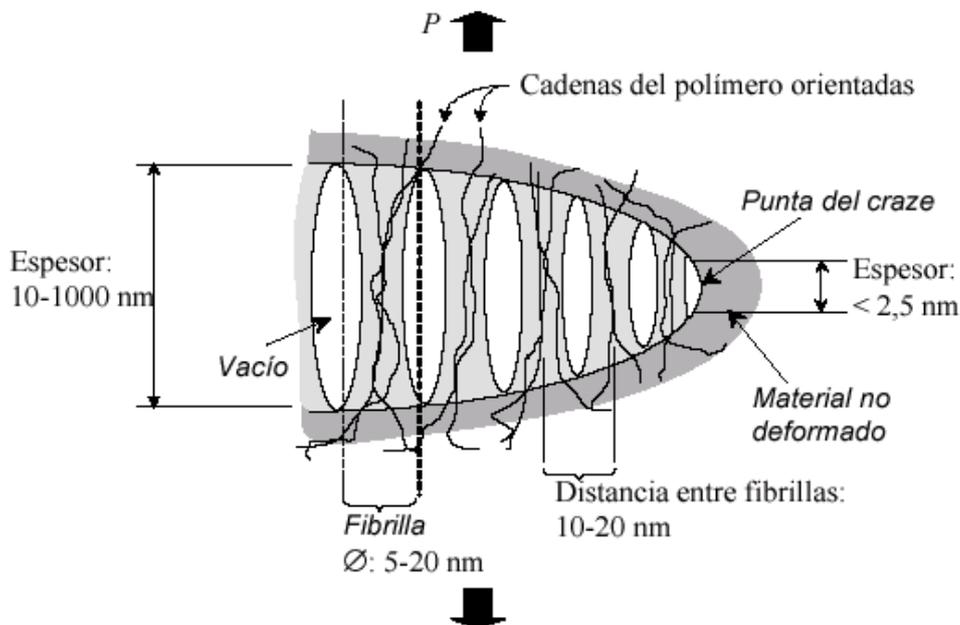


Fig 2.27 Representación idealizada de la estructura de una craze, tomada de referencia [168]

El aspecto de la superficie de fractura dependerá de la velocidad de propagación de la grieta y las crazes. Si la velocidad de propagación de grieta es menor que la de propagación de las crazes, la superficie de fractura presentará un aspecto pulido con cierta iridiscencia. Esta iridiscencia es debida a crazes secundarias en planos paralelos a la superficie de fractura. Por el contrario, un aumento en la velocidad de propagación de la grieta da lugar a una apariencia de escamas o bandas sobre la superficie de fractura, conocidas como “patch patterns” o “mackerrel patterns” [165].

La formación de crazes se ve favorecida por: la presencia de grietas y defectos, la triaxialidad en tensiones presente en cuerpos gruesos, las bajas temperaturas, las altas velocidades de deformación, los medios agresivos (environment stress-cracking o solvent crazing) y las tensiones residuales generadas durante el procesado [169].

Sistemas multifásicos reforzados por fases elastoméricas

Los micromecanismos de deformación que se manifiesta alrededor de las partículas elastoméricas dependen del tipo de matriz y de las condiciones del ensayo. El principio para lograr el refuerzo, es que dichas partículas sean capaces de controlar las condiciones en que se activan los procesos de cedencia por cizalladura o crazing en la matriz, incrementando el volumen de deformación plástica y aumentando la cantidad de energía absorbida por el material. En general, el efecto intensificador de tensiones locales suele estar ubicado en el ecuador de la partícula elastomérica, como consecuencia de su menor módulo de Young (E) comparado con el de la matriz, por lo que los procesos moleculares de deformación que se promuevan tenderán a estar ubicados en dicho plano [165].

Los mecanismos de acción que ejerza la partícula vendrán determinado por varios factores inherentes a esta fase, siendo los más importantes el tamaño de partículas (determinado por la miscibilidad del sistema), concentración de fase elastomérica, morfología de la partícula y grado de entrecruzamiento del elastómero.

Los procesos de deformación que se pueden dar en los sistemas multifásicos (o combinaciones de estos) se citan a continuación.

Estiramiento y desgarro de la partícula elastomérica

Se plantea que las partículas actúan como puentes entre las superficies de una grieta evitando su crecimiento hasta un tamaño catastrófico, reduciendo la concentración de

tensiones en la punta de la grieta. Este mecanismo no contribuye notablemente en la mejora de la tenacidad ya que sólo involucra bajos niveles de disipación de energía.

Múltiple crazing

Las partículas de refuerzo pueden evitar que el crazing sea un proceso altamente localizado y se convierta en un proceso múltiple que se extienda en un amplio volumen del material. Este fenómeno tiene una alta capacidad de absorción de energía durante la fractura, actuando como nucleadores de crazes y como finalizadores de crazes, evitando la prematura iniciación y avance de una grieta [170].

Cedencia por cizalladura múltiple

La *cedencia por cizalladura extensiva*, permite una amplia deformación plástica de la matriz, donde las bandas de cizalladura también pueden obstaculizar la propagación de crazes o grietas, dificultando así la fractura. Wu [171] propuso un mecanismo en el que las partículas actúan como concentradores de tensiones. Cuando la distancia entre las partículas es inferior a una distancia crítica (que depende además de la matriz, de la temperatura y velocidad de deformación) el solapamiento de sus campos de tensiones permite la cedencia de la matriz, explicando así las transiciones dúctil-frágil y la evolución de la tenacidad en función del tamaño de partícula observadas

Cavitación de partículas y cedencia por cizalladura

La cavitación sólo se produce en sistemas en los que la matriz falla por cedencia por cizalladura y se presenta cuando, por acción del campo de tensiones aplicado, se supera la resistencia al rasgado de las partículas elastoméricas y/o la resistencia de la interfase, produciéndose una descohesión entre matriz y fase dispersa. En este mecanismo la cavitación estaría contribuyendo en la reducción de la componente hidrostática alrededor de la partícula, lo que relajaría las restricciones geométricas en la matriz, promoviendo la *cedencia por cizalladura* [117,124] a niveles de carga menores a los esperados en la matriz.

Crazing y cedencia por cizalladura simultáneo

Estos dos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente, y será el mecanismo principal aquél que también lo sea para la matriz sin modificar. La contribución de cada mecanismo dependerá principalmente del tamaño y dispersión de partículas, concentración, velocidad y temperatura del ensayo, entre otros factores [172]. Las bandas de cizalladura frenan el crecimiento de las crazes y cortan la propagación de grietas.

*Las ciencias aplicadas no existen
sólo las aplicaciones de la ciencia
Louis Pasteur*

3. Materiales y técnicas experimentales

En este capítulo se presentan los diferentes materiales en base polipropileno empleados en esta tesis. También se indican aquellos aspectos de carácter experimental relacionados con las técnicas utilizadas tanto en la obtención de las láminas y placas como en su posterior caracterización. En general, las placas se definen como planchas rígidas y poco gruesas y se utiliza este término en esta tesis para hacer referencia a las planchas obtenidas por inyección y compresión. Por otra parte, las láminas se definen como porciones de cualquier materia extendida y de poco grosor, y en esta tesis se relacionarán con el proceso de extrusión-calandra.

Por último se explican los diferentes tipos de fractura que presentan los materiales de estudio y que determinan en qué circunstancias es posible, o no, la aplicación del método del trabajo esencial de fractura.

3.1. Descripción de los materiales

En esta tesis se han empleado cuatro materiales en base polipropileno: un polipropileno isotáctico homopolímero (iPP) y tres copolímeros en bloque propileno etileno (EPBC) con diferentes contenidos de etileno. Tanto el iPP (en adelante, H0) como los EPBC (denominados C1, C2 y C3) fueron seleccionados con un índice de fluidez correspondiente a un grado mixto, lo que les permite ser transformados tanto por inyección como por extrusión. Estos materiales presentan varias ventajas para alcanzar los objetivos deseados ya que:

- Fueron objeto de estudios previos [17] (y publicaciones derivadas) con lo que este trabajo permite avanzar y profundizar en la relaciones entre proceso, estructura y propiedades.
- Se tratan de materiales comerciales con diferentes porcentajes de etileno.

En la Tabla 3.1 se muestran las propiedades características de los materiales estudiados. Estos datos han sido facilitados por el fabricante, o en algunos casos, determinados experimentalmente en trabajos previos o al inicio de esta tesis.

De las propiedades que se muestran en dicha tabla, se deduce que el contenido de etileno conlleva:

- Una disminución de la temperatura de uso, ya que tanto la temperatura Vicat como la HDT disminuyen al pasar de H0 a C3.
- Una disminución de las propiedades mecánicas
- Una mejora de las propiedades a impacto.

Comportamiento reológico

A modo de estudio preliminar, se analizó el comportamiento reológico de los materiales, determinando en primer lugar el índice de fluidez (MFI).

Tabla 3.1. Propiedades básicas de los materiales según el fabricante, exceptuando los campos señalados con superíndices: a) procedente de estudios previos [15]; b) calculadas en el desarrollo de la tesis

Propiedades	H0	C1	C2	C3
Referencia del fabricante	Moplen HP501L	Moplen 2300K	Moplen EP340M	Hostaform LPX1836
Porcentaje de etileno ^a	0	5.5	7.4	12
MFI ^b g/10 min. (230 °C, 2.16 kg)	5.5	5.3	7.8	8.2
T _f , Temperatura de fusión ^b (°C) 10°/min.	166	166	166	165
T _c , Temperatura de cristalización (°C) 10°/min.	116	113	122	123
Tensión máxima (MPa) v = 50mm/min.	35	26	21	17
Elongación al máximo (%) v = 50mm/min.	10	8	6	6
Módulo de Young (MPa) v = 1mm/min.	1500	1250	1150	750
Impacto Izod con entalla (kJ/ m ²) T = 23°C T = rotura parcial	3,5	6	45T	-
Charpy con entalla (kJ/ m ²) T = 23°C T = rotura parcial	3,5	7	45T	65
Charpy con entalla (kJ/ m ²) T = -20°C	-	2,5	7	14
Charpy sin entalla (kJ/m ²) T = 23°C SR = Sin rotura;	140	SR	SR	SR
Dureza bola (N/mm ²) 132N/30s	76	53	46	40
Indeformabilidad al calor (°C) HDT(B)	85	73	80	68
Índice Vicat VST (°C) B/50	92	66	58	-
Aplicaciones típicas	Inyección (tapones, envases, etc.)	Inyección (menaje, muebles oficina, cajas)	Bobinas cables, automóvil	Parachoques automóvil

El MFI proporciona una medida relacionada con la viscosidad del fundido a bajas velocidades de deformación. Éste se determinó según la norma ASTM D-1238, empleando un plastómetro CEAST a una temperatura de 230 °C con un peso de 2.16 kg. Se utilizó para las medidas una boquilla normalizada de 2.095 mm de diámetro y 8 mm de longitud, obteniendo un mínimo de 10 muestras en un intervalo de 10 minutos, que fueron promediadas para el cálculo del índice de fluidez.

Aunque, como se indicó anteriormente, los cuatro materiales corresponden a grados mixtos y sus índices de fluidez son parecidos, los copolímeros C2 y C3 presentan mayores valores de MFI que los materiales H0 y C1, como se aprecia en la tabla 3.1.

Una mejor caracterización reológica se pudo llevar a cabo mediante reometría de disco, utilizando un reómetro de torsión tipo disco-disco (ARES, Rheometric Scientific, Piscataway, USA) con muestras de 25mm de diámetro y 3mm de espesor. Estas muestras fueron obtenidas a partir de granza mediante moldeo por compresión.

El ensayo consiste en someter una muestra fundida colocada entre dos platos paralelos, a una deformación de cizalla en forma de torsión. Mientras un disco gira, el otro está conectado a un transductor que mide el par y la fuerza normal. La secuencia del ensayo fue la siguiente:

- Ubicación de la muestra sobre el disco inferior durante tres minutos hasta que se alcanzó la temperatura del ensayo (180, 200 ó 220°C)
- Descenso del plato superior hasta una distancia de 2.5mm
- Imposición de un ciclo de deformación oscilatorio, variando la frecuencia de giro e incrementando la velocidad de deformación entre 0.03 y 300 s⁻¹ (20 pasos, con medidas de 10 segundos por paso).

A partir de los datos obtenidos se obtuvieron los valores de viscosidad en función de la velocidad de deformación (η vs. $\dot{\gamma}$). Las curvas resultantes fueron similares a las que se muestran en la Fig. 3.1. En esta figura se observa que a altas velocidades de cizalla, los materiales H0 y C1, por un lado, y C2 y C3 por otro, presentan similitudes en su comportamiento reológico. Estas tendencias se representan en la Fig. 3.1 con una línea discontinua para los materiales H0 y C1, y otra continua para C2 y C3. Se puede ver que a altas velocidades de cizalla los materiales C2 y C3 tienden a ser más fluidos que el H0 y C1.

Aunque debido a la geometría del ensayo no se pueden extrapolar directamente los resultados de reometría de disco con el comportamiento del fluido durante los procesos de inyección y extrusión, es útil hacerse una idea del orden de las viscosidades

correspondientes a las velocidades de cizalla de los procesos. Así, los valores de índice de fluidez se determinaron en un rango de $\dot{\gamma} \sim 10-15 \text{ s}^{-1}$, donde se observa que las viscosidades son relativamente parecidas entre sí. En el caso del proceso de inyección de placas, las velocidades de cizalla se estimaron en el rango de $20-120 \text{ s}^{-1}$ (según el espesor de la placa) que es donde más diferencias hay en las viscosidades, mientras que para el proceso de extrusión la velocidad de cizalla fue del orden de $1-5 \text{ s}^{-1}$.

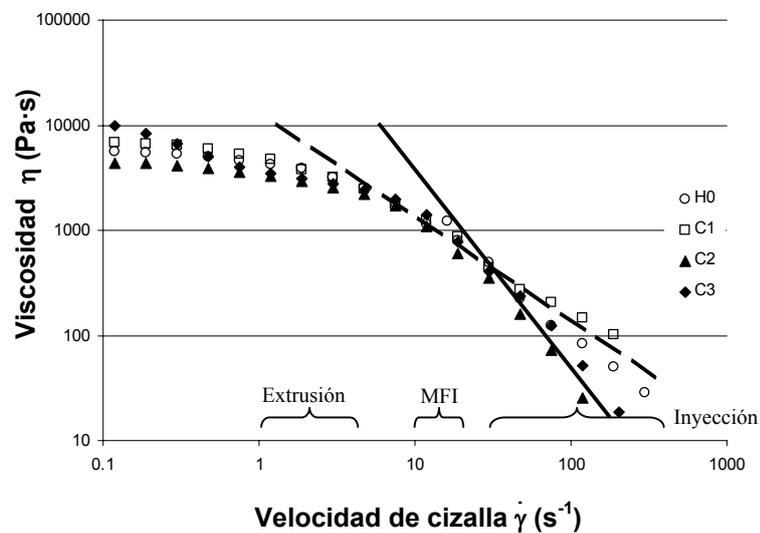


Fig. 3.1 Curvas de viscosidad vs. velocidad de cizalla obtenidas por reometría de disco para los materiales H0, C1, C2 y C3. $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$

También destaca el comportamiento reológico del copolímero C3, que presenta una relajación para velocidades de cizalla de 0.3 s^{-1} que no tienen el resto de los EPBC, atribuible a los segmentos de polietileno.

Se puede predecir que los materiales H0 y C1 tendrán, por un lado, un comportamiento similar en el proceso de inyección, al igual que los materiales C2 y C3 por otro lado. En extrusión, las viscosidades de los fundidos no parecen indicar que existan unas diferencias destacadas entre los cuatro materiales. Si ordenamos los materiales según su viscosidad aparente, obtenida por MFI y reometría de disco obtenemos las siguientes series:

- $C1 > H0 > C2 > C3$ (MFI)
- $C1 > H0 > C3 > C2$ (reometría de disco, en valores de $\dot{\gamma}$ de 1 y 100 s^{-1})

Como estas tendencias son bastante similares, se emplearan los valores de MFI para caracterizar la fluidez del fundido a lo largo de esta tesis, ya que corresponden a una geometría de ensayo más parecida a la de los procesos de transformación empleados.

3.2. Preparación de láminas y placas

Los materiales fueron recibidos en forma de granza y se prepararon placas y láminas de espesores comprendidos entre 0,5 y 3 mm, empleando las diferentes técnicas de transformación explicadas en el capítulo 2. A continuación se detallan las condiciones particulares de cada proceso.

3.2.1. Placas inyectadas

Para la obtención de las placas inyectadas se utilizó una máquina de inyección MATEU & SOLÉ Meteor 440/90 (900 tm de fuerza de cierre), con un diámetro de husillo de 40 mm y una relación L/D de 20.5. El esquema del proceso se muestra en la Fig. 3.2 (a). En los moldes empleados para la obtención de las placas se utilizó una entrada de tipo abanico de 1cm de anchura y de espesor igual a la mitad del espesor de la placa. Este tipo de entrada permite disminuir la orientación del polímero en la entrada del molde. En la Fig. 3.2 (b) se muestra un esquema de las placas inyectadas.

Las temperaturas de molde y de inyección se mantuvieron constantes para todos los materiales y espesores: los moldes fueron atemperados con agua a 28°C y las temperaturas en la unidad de inyección fueron de 100°C en la entrada y entre 200 y 230°C en el husillo

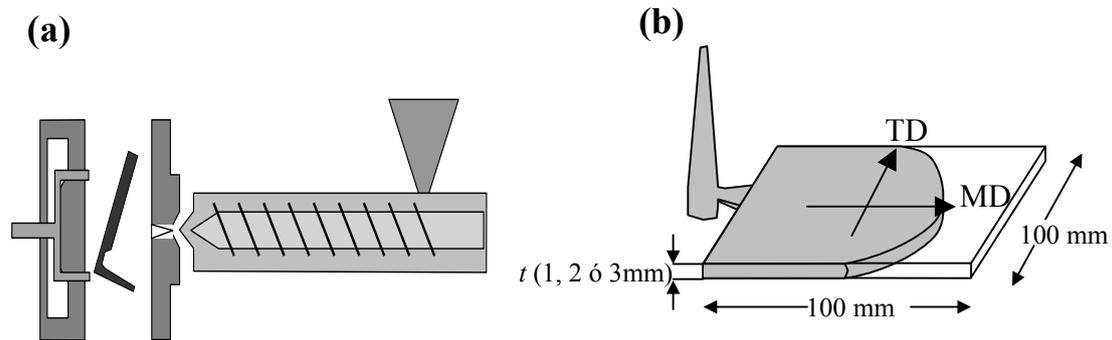


Fig. 3.2. (a) Esquema del proceso de inyección
(b) Detalle de una placa inyectada indicando las dimensiones y la dirección del flujo de fundido.

Las condiciones de llenado del molde fueron establecidas según las recomendaciones del protocolo de optimización de llenado de molde [173]. En este método el llenado del molde se efectúa con una velocidad constante de entrada de fundido (en el caso de las placas el caudal de inyección se situó entre 13-15 cm³/s) hasta un 90% de su capacidad, inyectando el resto a presión constante junto con la etapa de mantenimiento. El nivel de la presión de mantenimiento se va aumentando hasta que el llenado es completo, sin rechupes, y sin ser tan elevado para que aparezcan rebabas (oscilando estos valores en las placas entre 20 y 50 bar según el espesor y material). Para determinar el tiempo de aplicación de la presión de mantenimiento, se pesaron placas inyectadas con tiempos de aplicación crecientes, hasta que éstas alcanzaron un peso constante (entre 10 y 20 s según el espesor).

3.2.2. Láminas extruidas

Las láminas obtenidas por extrusión-calandra y por coextrusión se procesaron con una línea TEACH-LINE® como la que se aprecia en la Fig. 3.3 (a). Los equipos que se emplearon fueron los siguientes:

- 2 Extrusoras E20T, (L/D = 25, D = 20 mm) con tubo de masa.
- 1 Extrusora E16 T (L/D = 25, D = 16 mm) con tubo de masa
- Cabezal con adaptador de coextrusión

- Boquilla de ranura ancha (100 mm) con espesor de labios variable (0-2mm)
- Rodillos de calandrado (Chill Roll CR72 T)
- Atemperador de rodillos: PIOVAN TW9

Para las láminas de una capa de 0,5 y 1 mm de espesor se empleó únicamente una de las extrusoras (E20T) con una temperatura de husillo de 180-200°C y una presión de 140 bar al final de la extrusora. La temperatura del tubo y cabezal de extrusión fue de 200°C, y la de los rodillos de la calandra fue de 40°C.

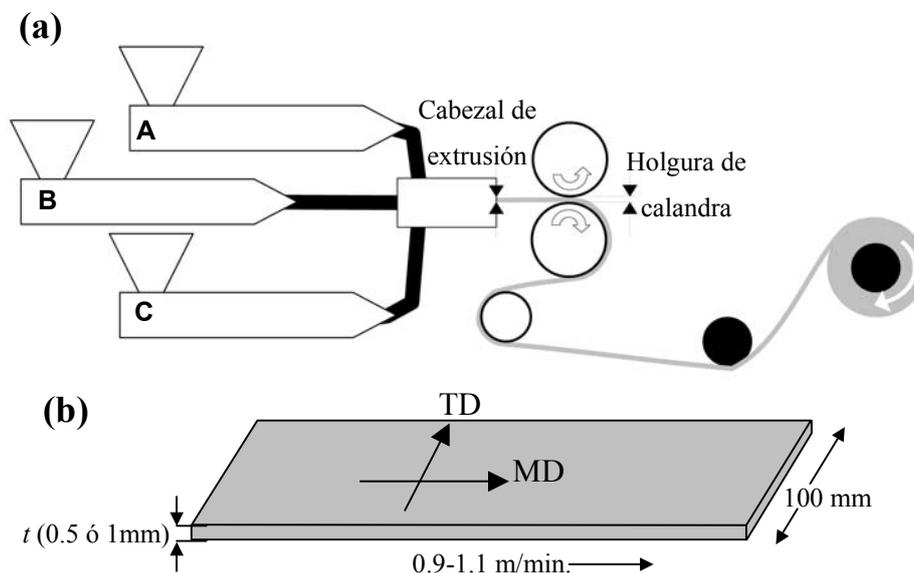


Fig. 3.3 (a) Esquema del proceso de coextrusión-calandra con las tres extrusoras (A, B y C) alimentando el cabezal de extrusión.
(b) Detalle de una lámina extruida indicando las dimensiones y la dirección del flujo de fundido.

Los sistemas multicapa se procesaron por coextrusión plana, con un espesor nominal de 0,5 mm, y empleando las mismas temperaturas que en el caso de las láminas monocapa. Sin embargo, las velocidades de los husillos se vieron modificadas para poder obtener los espesores deseados de cada capa, afectando a las presiones de trabajo de cada una de las extrusoras (P_A , P_B y P_C), como se puede ver en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Presión de trabajo de las extrusoras en la obtención de filmes multicapa

Sistema	P_A (bar)	P_B (bar)	P_C (bar)
C1-H0	150	162	
C1-C3	140	128	
C3-C1-C3	111	135	108
C3-H0-C3	116	125	112
H0-C3	121	127	
C1-H0-C1	153	151	155
C1-C3-C1	140	128	147
H0-C3-H0	122	128	128
H0-C1-H0	87	106	89

La separación de los labios fue de 0.8 mm para las láminas de 0.5 mm de espesor nominal de una sola capa y 0.65 mm para las láminas multicapa. Las láminas de 1mm de espesor se obtuvieron con una apertura de labios de 1.3 mm.

La velocidad lineal de los rodillos fue ligeramente diferente para cada caso, para ajustar el aspecto uniforme y espesor adecuado de la lámina, estando ésta comprendida entre 0.9 y 1.1 m/min.

3.2.3. Placas obtenidas por compresión

Las placas obtenidas por compresión se realizaron con una prensa de laboratorio IQAP LAP (modelo PL-15). Esta prensa consta de dos platos superiores y dos inferiores, accionados mediante un sistema hidráulico que permite ejercer altas presiones. Los platos superiores están provistos de resistencias para poder trabajar a altas temperaturas, y los inferiores de un circuito de refrigeración interno, que sirve para enfriar en condiciones de presión elevada.

Para la preparación de las placas, se siguió el siguiente procedimiento:

- Se colocó una cantidad de granza prepesada en el molde, entre dos placas de acero, como se ilustra en el esquema de la Fig. 3.4 (a).
- El molde se introdujo en la prensa, acercando los platos calientes pero sin llegar

a ejercer ninguna presión, durante 3 minutos (5 minutos para $t = 2\text{mm}$). Este periodo sirve para que la granza se caliente y comience a fundir.

- Se aplicó progresivamente una leve compresión al molde ($\sim 10\text{ bar}$) para que la granza parcialmente fundida se extendiera lentamente ocupando toda la cavidad. Durante este proceso, que duró de uno a tres minutos, se fue descargando la presión para permitir la evacuación del aire que hubiera podido quedar atrapado, previniendo la aparición de burbujas.
- Se aplicó finalmente la presión de moldeo, 20 bar para las placas de 1 mm y se mantuvo durante 5 minutos (60 bar y 10 minutos para $t = 2\text{mm}$).
- Tras la etapa de moldeo, se descargó la presión del molde y éste se colocó entre los platos fríos, donde se volvió a aplicar la presión de moldeo para evitar que durante el enfriamiento se produjeran deformaciones.

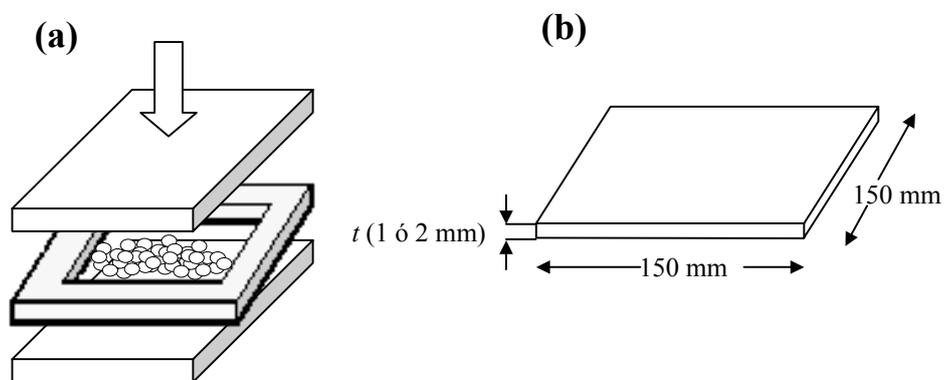


Fig. 3.4 (a) Esquema del proceso de moldeo por compresión.

(b)Detalle de una placa obtenida por CM indicando las dimensiones.

Para minimizar la influencia de la temperatura de moldeo, todas las placas se procesaron a la misma temperatura ($T = 180^{\circ}\text{C}$). La presión de moldeo así como la duración de cada etapa, sin embargo, hubo que adaptarla a cada espesor (como se ha indicado anteriormente), con el fin de evitar que aparecieran restos de infundidos o rechupes en las placas.

3.2.4. Recocido (post-procesado)

En anteriores trabajos se comprobó la influencia que tenía un tratamiento de recocido en las propiedades de filmes obtenidos con estos materiales por extrusión plana [53]. En concreto, los filmes no recocidos presentaban una morfología caracterizada por un alto contenido de fase esméctica (sm-PP) como consecuencia del enfriamiento brusco del procesado. El comportamiento a fractura de estos filmes no se pudo evaluar por el método EWF ya que presentaban una propagación de grieta no estable, atribuida a una transición de fase de sm-PP a α -PP inducida por deformación. En los filmes recocidos, dicha transformación de fase se producía durante el tratamiento térmico y el comportamiento a fractura sí que era evaluable por el método EWF.

Puesto que los procesos de inyección y extrusión implican enfriamientos bruscos y podrían darse fenómenos similares, se decidió estudiar el efecto de un proceso de recocido en las placas y láminas. Además, el tratamiento de recocido sirve para eliminar tensiones residuales. El recocido se efectuó en una estufa con convección de aire a 130°C.

Para estimar el tiempo en el que el recocido se pudiera considerar completo, se introdujeron 10 placas inyectadas de cada material y espesor en la estufa a 130°C y se retiraron después de distintos tiempos de recocido (2:30, 4:00, 5:30, 71 y 100 horas). Las placas que permanecieron 100 horas amarillaron, indicando que se habían producido procesos de degradación y fueron descartadas.

De las placas se prepararon probetas de tipo doble entalla agudizada (DDENT) tanto en MD como en TD, con una longitud de ligamento de 14 mm y se ensayaron en tracción registrando las curvas de fuerza vs. desplazamiento (F-d). (Una explicación más detallada del procedimiento experimental de obtención de probetas y ensayo de fractura se encuentra más adelante). Representando en una misma gráfica las curvas F-d correspondientes a distintos tiempos de recocido, como en la Fig. 3.5, se puede hacer un seguimiento del efecto del tiempo de recocido en las propiedades a fractura.

Se puede observar en la Fig. 3.5 que el proceso de recocido produjo una variación del comportamiento a fractura de las placas, con respecto a la placa no recocida. También se aprecia que con un periodo de 2:30 h el recocido se puede considerar completo, ya que tiempos superiores no presentaron diferencias significativas en las curvas de fractura. El resto de las placas produjo resultados similares, por lo que se estimó este tiempo como suficiente para que el recocido afectara al interior de las placas más gruesas y al mismo tiempo no produjera degradación térmica.

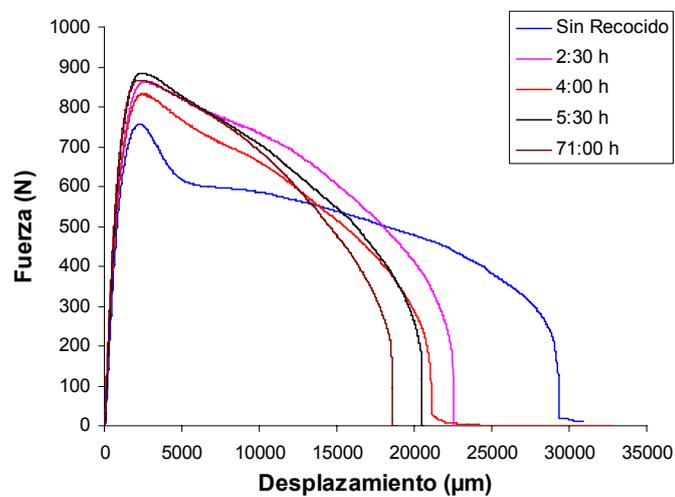


Fig. 3.5 Curvas F-d correspondientes a la fractura de placas de material C1 (2mm) ensayadas en MD a distintos tiempos de recocido.

3.2.5. Nomenclatura de las probetas

En la tabla 3.3 se muestran de forma esquemática la combinación de procesos y espesores de las placas y láminas que se han preparado, así como la dirección de ensayo en la obtención de las probetas.

A la hora de denominar las probetas obtenidas a partir de las láminas y placas, se ha optado por utilizar los siguientes códigos para indicar el material y las diferentes condiciones de proceso y ensayo:

- Material: Indica el material empleado (H0, C1, C2 o C3).
- Espesor: Indica en mm el espesor de la lámina o placa (0.5, 1, 2 ó 3 mm)
- Proceso: Moldeo por inyección (IM), extrusión calandra (EC), moldeo por compresión (CM) o coextrusión (COE).
- Post-proceso: Sin tratamiento de recocido (NR) o con recocido (Rec)
- Dirección de ensayo: Paralelo al flujo de fundido (MD) o transversal al mismo (TD).

Tabla 3.3 Resumen de las probetas preparadas (casillas marcadas con una X) para los ensayos mecánicos y de comportamiento a fractura en los cuatro materiales (H0, C1, C2 y C3).

Proceso	0,5 mm		1 mm		2mm		3mm	
	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
IM (NR)			X	X	X	X	X	X
IM (Rec)			X	X	X	X	X	X
EC (NR)	X	X	X	X				
EC (Rec)	X	X	X	X				
CM¹			X		X		X	
COE	X	X						

¹ En el moldeo por compresión no se consideran las direcciones relativas al flujo de fundido.

3.3. Técnicas experimentales

Los materiales estudiados fueron analizados mediante distintas técnicas para obtener información de tipo morfológico y estructural así como para evaluar el comportamiento mecánico y a fractura. En este apartado se describen los métodos experimentales que se han seguido y se indican los equipos empleados.

3.3.1. Caracterización morfológica y estructural

3.3.1.1. Microscopía óptica de luz polarizada (MLP)

Para la observación de la textura cristalina desarrollada por los distintos materiales y procesos, se prepararon muestras de 20 micras de espesor procedentes de la zona central de las placas y láminas como se indica en la Fig. 3.6. Los cortes se realizaron en la dirección perpendicular al flujo de fundido con un microtomo (Reichert Jung 2040) y se depositaron entre dos vidrios.

Estas muestras se observaron con un microscopio óptico de transmisión (*Optiphot-Pol, Nikon*) provisto de dos filtros polarizadores cruzados, obteniendo micrografías a partir de una cámara de video acoplada al microscopio.

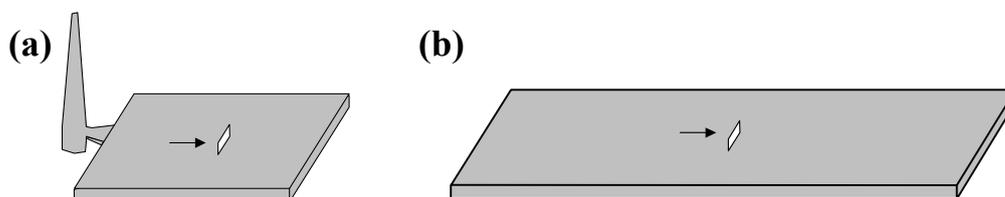


Fig. 3.6 Esquema indicando la zona de obtención de las muestras para su observación por MLP en placas inyectadas (a) y láminas extruidas (b).

Con esta técnica (MLP) también pudo determinar de forma rápida los espesores de las diferentes capas de los sistemas multicapa mientras se estaban procesando. Esto permitió ajustar las velocidades de giro de los husillos para obtener los espesores deseados.

3.3.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se utilizó la calorimetría diferencial de barrido para determinar las temperaturas y entalpías características de las placas y láminas obtenidas. El equipo utilizado fue un calorímetro *Perkin Elmer Pyris 1*, con un sistema de refrigeración *Intracooler Perkin 2P*, basado en una mezcla de glicoles. La calibración de la temperatura y de la entalpía de fusión se realizó con patrones estándar de indio y estaño. Las muestras fueron tomadas a partir de la misma zona de las placas y láminas de las que se obtuvieron los cortes para la observación con MLP (indicada previamente en la Fig. 3.6).

Para determinar los parámetros característicos de la fusión, se realizó un calentamiento entre 30°C y 200°C con una rampa de temperaturas de 10°C/min. A partir de los termogramas obtenidos se determinó para cada muestra los siguientes valores: temperatura de inicio de fusión (T_{onset}), tomada como la intersección de la pendiente del pico endotérmico con la base del mismo; temperatura de fusión (T_f), tomada como el máximo del pico endotérmico y la entalpía de fusión (ΔH_f), correspondiente al área del pico endotérmico y calculada por integración numérica. La obtención de estos parámetros a partir de los termogramas se resume de forma esquemática en la Fig. 3.7.

A partir de los valores de entalpía de fusión (ΔH_f) puede estimarse el contenido de fase cristalina o índice de cristalinidad (χ_d) mediante la siguiente expresión:

$$\chi_d = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \quad (3.1)$$

donde ΔH_0 es el valor teórico de la entalpía de fusión de un material ideal 100% cristalino.

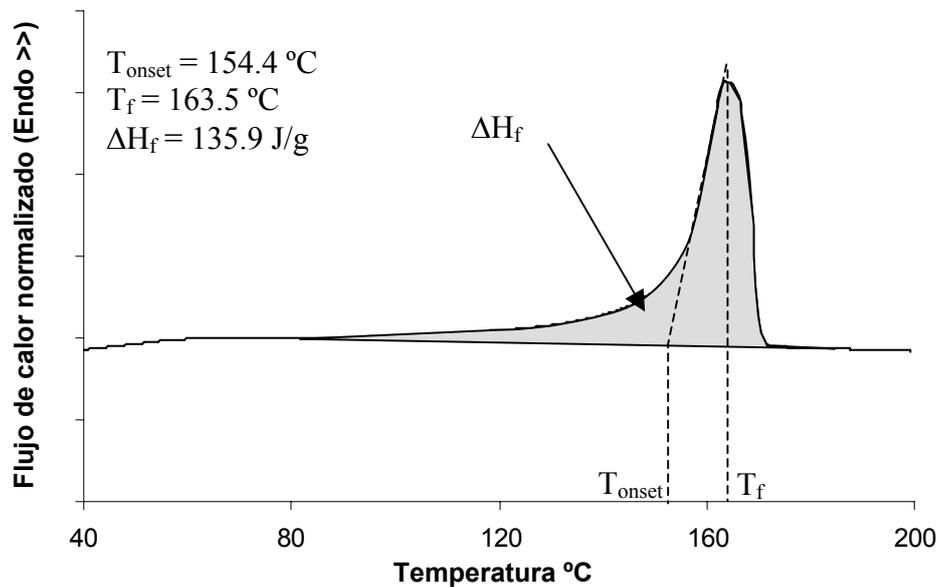


Fig. 3.7 Termograma típico de un PP, mostrando las temperaturas características T_{onset} y T_f . El área sombreada corresponde a la entalpía de fusión (ΔH_f).

Para el caso del polipropileno, el valor de ΔH_0 que se emplea es $\Delta H_0^{\text{PP}} = 207 \text{ J/g}$. Sin embargo, no existe un valor de ΔH_0 para los copolímeros, por lo que para estimarlo se aproximó el comportamiento a fusión de los copolímeros con el de una mezcla perfecta de polipropileno y polietileno. El porcentaje de cada polímero de esta mezcla es, idealmente, el mismo que el de cada monómero en el copolímero [174]. El cálculo del grado de cristalinidad para los copolímeros quedaría, según esta aproximación como:

$$\chi_d = \Delta H_f / \Delta H_0^{\text{copo}} = \Delta H_f / (\Delta H_0^{\text{PP}} \cdot f^{\text{PP}} + \Delta H_0^{\text{PE}} \cdot f^{\text{PE}}) \quad (3.2)$$

siendo f^{PP} y f^{PE} las fracciones en peso de PP y PE, calculadas por espectroscopia infrarroja [17]. El valor de ΔH_0 del PE empleado en los cálculos fue $\Delta H_0^{\text{PE}} = 296 \text{ J/g}$ [40].

Además, se asumió como aproximación adicional que toda la señal del termograma que corresponde al polipropileno procede únicamente de su estructura cristalina α -PP, descartando cuantificar la contribución de otras fases que pudieran estar presentes (β -PP o sm-PP).

Las temperaturas de cristalización (T_c) de los EPBC se determinaron a partir de los termogramas de enfriamiento correspondientes a la granza de los materiales, tras un borrado de la historia térmica (5 min. a 210°C). El enfriamiento se llevó a cabo a 10°C/min. y la T_c se determinó como el máximo del pico exotérmico. Los termogramas, que se muestran en la Fig. 3.8, muestran que los materiales C2 y C3 presentan una T_c más alta que el H0 y C1, pudiendo atribuirse este fenómeno a dos causas distintas: que los materiales C2 y C3 hayan sido suministrados con un agente nucleante externo o que sea la propia fase etilénica la que haya actuado como agente nucleante [175].

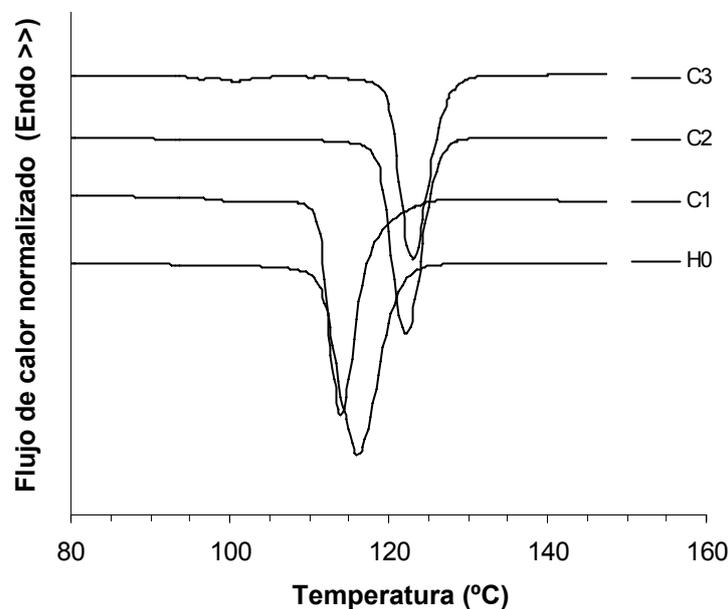


Fig. 3.8. Termogramas correspondientes al enfriamiento de la granza tras el borrado de la historia térmica.

3.3.1.3. Difracción de rayos X a grandes ángulos (WAXS)

Se utilizó la difracción de rayos X a grandes ángulos con el objetivo de caracterizar la orientación inducida en los procesos de transformación y también detectar la presencia de polimorfismo en el PP.

Para ello se recortaron muestras de 40 x 30 mm según se muestra en la Fig. 3.9 y se analizaron en un Difractómetro Siemens D5000 Twin. Se empleó una radiación filtrada $K\alpha$ del cobre de $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, con filtro de Ni (40 kV, 30 mA). Las muestras se dispusieron en un goniómetro, orientado en la misma dirección que la de los rayos-X (ver esquema en Fig. 3.9), y la intensidad difractada fue detectada y almacenada. El ángulo de incidencia estaba acoplado con el detector en un rango de $3^\circ < 2\theta < 43^\circ$ con un paso de 0.03° cada 3 segundos.

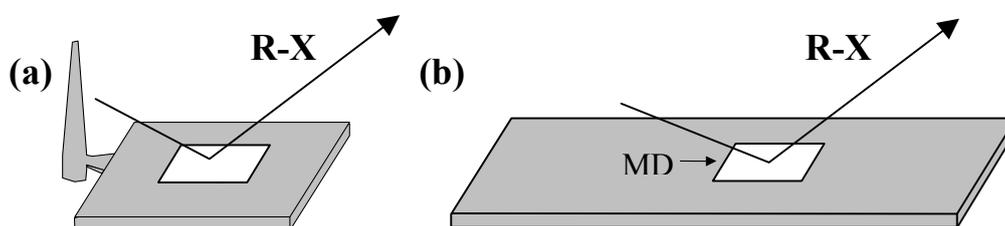


Fig. 3.9 Esquema indicando la zona de obtención de las muestras para su análisis por WAXS y su posición relativa con respecto a la radiación (R-X) durante el ensayo. (a) Placas inyectadas y (b) láminas extruidas.

Los difractogramas obtenidos, después de corregido el ruido de fondo y ajustada la línea base, fueron deconvolucionados utilizando una combinación de funciones gaussianas y lorentzianas. La figura 3.10 muestra un difractograma deconvolucionado de una muestra de iPP, donde se puede apreciar el halo amorfo y los picos correspondientes a los distintos planos cristalinos.

El índice de cristalinidad de cada muestra, (χ_c), se puede determinar a partir de la siguiente expresión:

$$\chi_c = \frac{S_c}{S_c + S_a} \quad (3.3)$$

donde S_c corresponde a la suma de las áreas correspondientes a los picos cristalinos y S_a al área del halo amorfo.

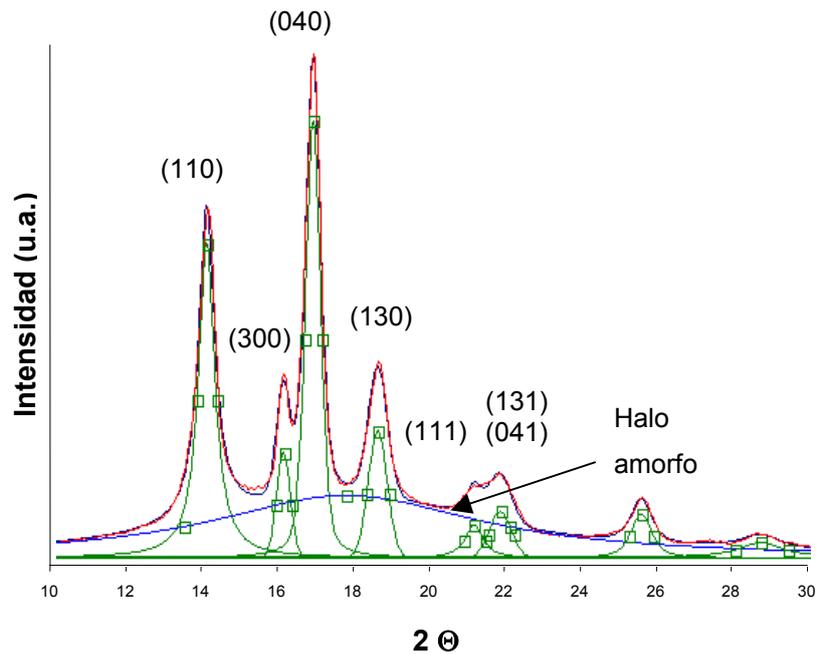


Fig. 3.10 Difractograma deconvolucionado en funciones lorentzianas y gaussianas de una muestra de iPP.

Por otra parte, el contenido de fase beta se puede estimar a partir del índice β_{300} definido por Turner-Jones y col. [43], que relaciona la intensidad del plano (300), característico de la fase β , con las intensidades de otros planos, característicos de la fase α :

$$\beta_{300} = \frac{I_{300}}{I_{110} + I_{040} + I_{130} + I_{300}} \quad (3.4)$$

donde I_{hkl} es la intensidad del pico correspondiente al plano cristalográfico (hkl). Aunque el valor de este índice es 0 en ausencia de fase β y 1 cuando la muestra contiene sólo β -PP, este índice no es proporcional al porcentaje de β -PP en la muestra. Por esta razón, en este trabajo se propone representar el contenido de fase β mediante la utilización del índice β^*_{300} calculado como:

$$\beta^*_{300} = \chi_c \cdot \beta_{300} \quad (3.5)$$

La conveniencia de utilizar este índice se ilustra con el siguiente ejemplo. Si se analiza una muestra con una fracción cristalina del 10% constituida por β -PP, los índices de fase β serían $\beta_{300} = 1$ y $\beta^*_{300} = 0.1$. Si la comparamos con otra muestra que presente una fracción cristalina del 60 %, de la cual el 20% correspondiera a β -PP y el 40% a α -PP los valores de los índices serían aproximadamente $\beta_{300} = 0.3$ y $\beta^*_{300} = 0.2$. La variación del índice β_{300} refleja que hay una disminución de la fracción de fase β con respecto a la fase α , mientras que el índice β^*_{300} indica que en la segunda muestra hay el doble de fase β que en la primera.

Con un procedimiento bastante similar al del cálculo del índice de fase β , se puede caracterizar el nivel de orientación de las muestras mediante los índices de orientación A_{110} y A_{130} , propuestos por Trotignon y Verdu [176], y C_α , propuesto por Zipper [177]:

$$A_{110} = \frac{I_{110}}{I_{110} + I_{111} + I_{131+041}} \quad (3.6)$$

$$A_{130} = \frac{I_{130}}{I_{130} + I_{111} + I_{131+041}} \quad (3.7)$$

$$C_\alpha = \frac{I_{040}}{I_{110} + I_{040} + I_{130}} \quad (3.8)$$

Tanto el plano cristalino (110) como el (130) en el polipropileno, están relacionados exclusivamente con la orientación del eje cristalográfico c , correspondiente al esqueleto de la cadena (ver Fig. 3.11). Así pues los índices A_{110} y A_{130} representan la fracción de cristales de fase α que están orientados en la dirección del flujo de fundido [46, 174]. En el caso de una muestra ideal completamente orientada, el valor de estos índices sería igual a la unidad.

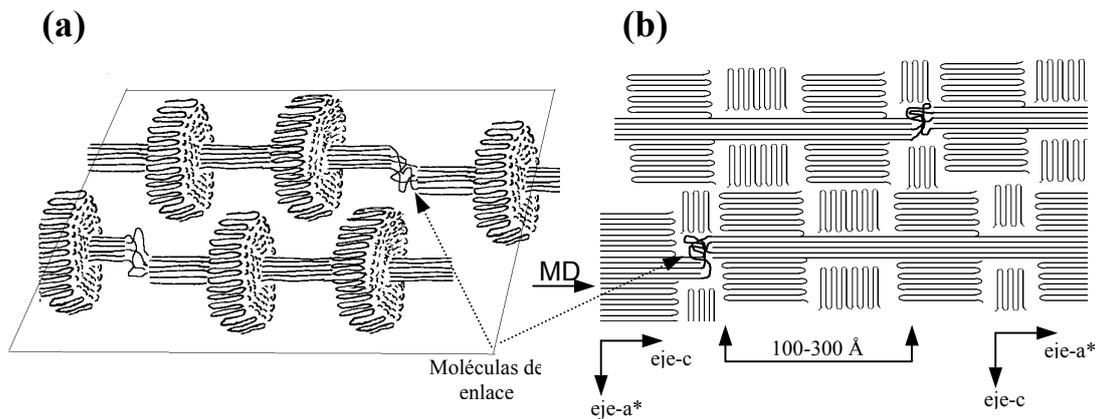


Fig. 3.11. Esquema para describir las estructuras cristalinas orientadas, adaptado de la literatura[20, 49]. En (a) sólo se muestran las cristalitas en las que el eje c está orientado en MD. En (b) se muestra una sección de (a), incluyendo las cristalitas cuyos ejes a* están orientados en MD.

El índice C_α sirve como medida de la doble orientación epitaxial de los cristales de PP (ya que tanto el eje c como el eje a* pueden formar una estructura fibrilar en la dirección MD [36]). Este índice se basa en el hecho que en las cristalitas orientadas en a* y c contribuyen al pico del plano (040), pero sólo las cristalitas orientadas en c contribuyen a los picos (110) y (130). Así pues, $C_\alpha = 1$ para los cristales orientados en a* y $C_\alpha < 1$ para cristales isotrópicos u orientados en c [177, 178].

Por ultimo, se empleó la ecuación de Scherrer [179] para calcular el tamaño aparente de cristal ($D_{(hkl)}$), medido en la dirección perpendicular a los planos cristalográficos (110), (040) y (130).

$$D_{(hkl)} = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.9)$$

Donde β es la anchura a media altura del pico correspondiente, expresada en radianes, λ es la longitud de onda de la radiación empleada y θ es la posición del pico; κ es un factor que depende de la distribución de los cristales y cuyo valor teórico es de 0.9. para una distribución idealmente gaussiana. Como el valor real es difícil de determinar,

numerosos autores emplean bien el valor teórico (como en esta tesis), o $\kappa = 1$ para simplificar los cálculos. En cualquiera de los dos casos, los resultados de los espesores cristalinos obtenidos deben considerarse como relativos, siendo útiles para ofrecer una idea de las dimensiones de los cristales y para ser comparados entre sí.

3.3.1.4. Comparación entre los índices de cristalinidad.

Para averiguar si las aproximaciones realizadas en el cálculo de ΔH_0^{copo} en los ensayos de DSC son adecuadas, se calculó el índice de cristalinidad por DSC y por WAXS en placas de 2mm de espesor obtenidas por moldeo por compresión. La comparación de estos resultados, representados en la Fig. 3.12, muestra valores razonablemente similares entre ambas técnicas, si bien los valores obtenidos por DSC sobreestiman los índices de cristalinidad obtenidos por WAXS en el caso de los materiales H0 y C1 y son algo más bajos para los materiales C2 y C3. En cualquier caso, se puede afirmar que la aproximación de las mezclas efectuada en el análisis de los termogramas por DSC es coherente con los resultados obtenidos por WAXS.

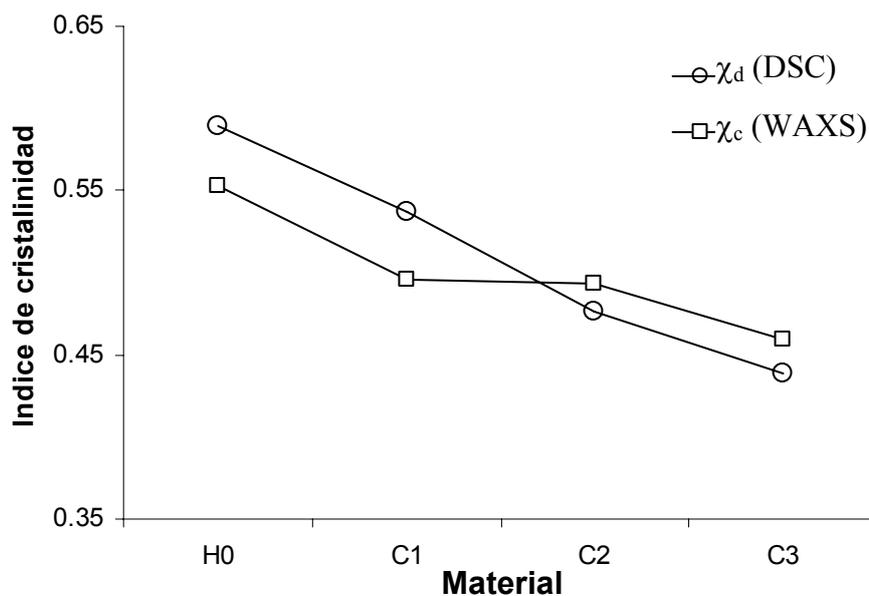


Fig. 3.12 Comparación de los índices de cristalinidad obtenidos por DSC (χ_d) y por WAXS (χ_c) en placas de 2mm de espesor obtenidas por moldeo por compresión.

3.3.2. Caracterización mecánica y a fractura

3.3.2.1. Ensayo a tracción

Para los ensayos a tracción correspondientes a la caracterización mecánica, se utilizaron probetas normalizadas en forma halterio correspondientes al tipo IV de la norma ASTM D-638 (Fig. 3.13-a). Estas probetas fueron troqueladas para las láminas y placas de espesor igual o inferior a 1 mm, en cada una de las dos direcciones principales (MD y TD), según se muestra en las Fig. 3.13 (b) y 3.13(c). Para espesores superiores se mecanizaron las probetas por fresado, utilizando una herramienta de corte acoplada a un robot de tres ejes (Isel Charlyrobot, Cernet).

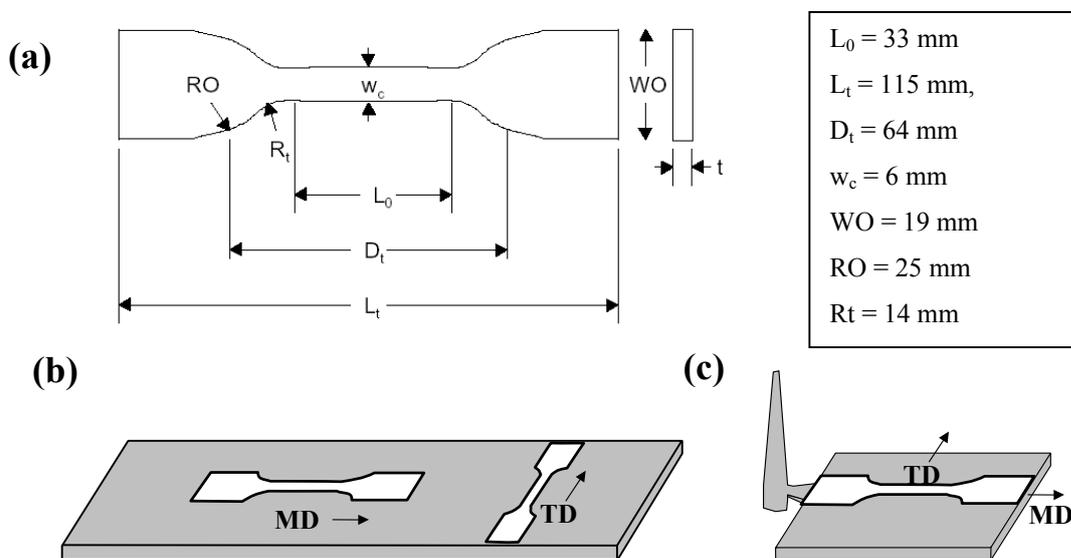


Fig. 3.13 (a) Esquema de una probeta halterio tipo IV, indicando las dimensiones según norma ASTM D-638.

(b) Esquema de la obtención de las probetas a partir de filmes extrudidos y **(c)** placas inyectadas.

Las probetas fueron ensayadas a tracción en una máquina de ensayos universal (Sun 500, Galdabini) a una velocidad de separación de mordazas de 2mm/min. y temperatura

ambiente (23 °C). En cada condición se utilizaron un mínimo de 5 probetas y se midieron las dimensiones de cada una en al menos tres puntos antes de cada ensayo. A partir de los registros de fuerza-desplazamiento (F-d) se calcularon las curvas de tensión-deformación (σ - ϵ).

A pesar de que la norma recomienda el uso de un extensómetro para seguir la deformación de la probeta durante el ensayo, éste no se pudo aplicar en la mayoría de las probetas obtenidas por IM, ya que se detectaron deformaciones plásticas fuera de las marcas que no habrían quedado recogidas en el ensayo. El origen de estas deformaciones está en las variaciones mínimas del espesor de las placas conforme aumenta la distancia con el punto de inyección, encontrando una sección mínima justo sobre el lugar donde deberían colocarse las marcas. En los casos en los que sí se pudo emplear el videoextensómetro se comprobó que los valores hallados con éste no coincidían exactamente con los obtenidos a través del desplazamiento de mordazas, utilizando este último procedimiento en todas las muestras para poder compararlas luego todas entre sí.

A partir de las curvas de tensión-deformación obtenidas se determinaron la tensión de cedencia (σ_y) y el módulo de Young (E). La tensión de cedencia (σ_y) de un material se define como aquella en la que se produce una deformación irreversible, coincidiendo con el límite elástico o con una deformación plástica específica.

Como experimentalmente la diferencia entre la deformación plástica y elástica puede no ser clara (debido a fenómenos viscoelásticos y de recuperación lenta) se emplean varios criterios para definir el valor de σ_y . En el caso de los polímeros que muestran una curva de tensión – deformación similar a la de la Fig. 3.14, el punto de cedencia intrínseco se puede definir como aquel en el que se produce un aumento notable de deformación, sin que haya un aumento de esfuerzo. La tensión de cedencia, σ_y y la deformación en el punto de cedencia, ϵ_y coinciden, en estos casos, con el punto máximo de la curva [165]. La elección de este criterio para definir σ_y , presenta ventajas frente a otros criterios, como el límite elástico, ya que se trata de una medida práctica del límite de la acción elástica y no es muy sensible a errores en las mediciones de deformación.

En esta tesis, para la determinación de σ_y se utilizó el criterio de la tensión de cedencia intrínseca y para la determinación del módulo el valor máximo de la pendiente inicial de la curva tensión-deformación, como indica la norma. La obtención de estos parámetros se muestra de forma esquemática en la Fig. 3.14.

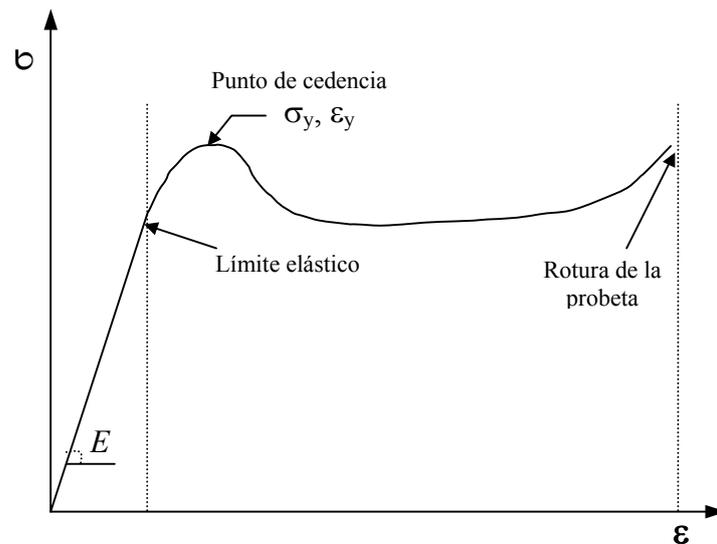


Fig. 3.14 Curva típica de tensión-deformación para un polímero dúctil, indicando de forma esquemática la obtención de los parámetros de módulo elástico y tensión a cedencia.

3.3.2.2. Trabajo esencial de fractura

Se puede decir que el procedimiento experimental del método del EWF está en constante evolución desde que se comenzó a aplicar. El comité TC4 de la ESIS lo ha revisado varias veces desde 1993 [180, 181], siendo la última revisión publicada la correspondiente al 2001 [16]. De hecho, existe actualmente un proyecto de norma ISO para su aplicación, bajo el título “TC 61 / SC 2 Plastics -- Determination of fracture toughness under plane-stress conditions ISO/CD 18874”

El método del EWF se puede resumir en los siguientes pasos:

- Preparación de una serie de probetas de doble entalla agudizada (DDENT), como las que se muestran en la Fig. 3.15 (a), en las que varía la longitud de

- ligamento (ℓ).
- Agudizado de las entallas.
 - Ensayo a fractura de las probetas DDENT en tracción, registrando las curvas de fuerza vs. desplazamiento (curvas F-d).
 - Cálculo de las energías de fractura (W_f) de cada probeta por integración numérica del área bajo la curva F-d.
 - Determinación de las longitudes de ligamento reales a partir de las probetas ensayadas.
 - Cálculo de los parámetros de fractura, representando en una gráfica las energías de fractura específicas (dividiendo W_f por la sección de ligamento) en función de ℓ y ajustando, por mínimos cuadrados, los puntos obtenidos a la ecuación de una recta.

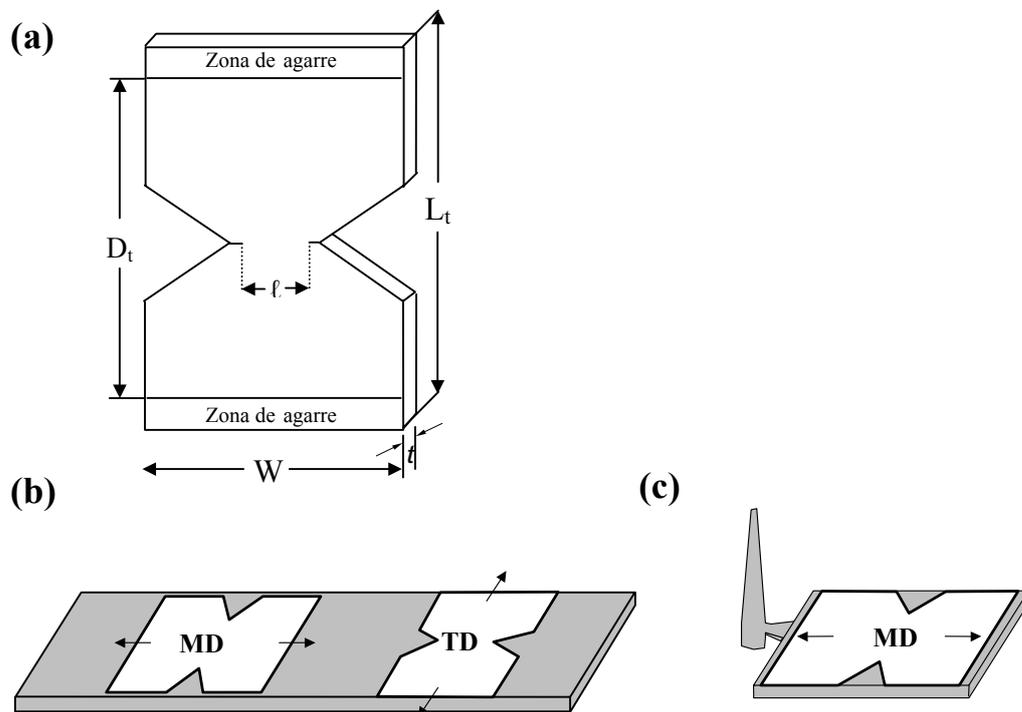


Fig. 3.15 (a) Esquema de una probeta DDENT indicando sus dimensiones características.

(b) Esquema de la obtención de las probetas DDENT a partir de filmes extruidos y **(c)** placas inyectadas.

Las dimensiones de las probetas DDENT dependieron del origen de las láminas y placas, siendo $W \times L_t = 100 \times 100$ mm para IM, 60×90 mm para EC y COE y 50×75 mm para CM. En todos los casos la zona de agarre fue de 15 mm para cada mordaza y las longitudes de ligamento variaron entre 5 y 25 mm.

Los ensayos se realizaron en la misma máquina y con las mismas condiciones que para los ensayos de la caracterización mecánica (velocidad de separación de mordazas de 2mm/min. y temperatura ambiente). Las placas y láminas se ensayaron tanto en la dirección MD como en TD, según se indica en la Fig. 3.15 (b) y 3.15 (c).

Para determinar las longitudes de ligamento en las probetas ensayadas, se utilizó una lupa microscópica (10 x 44 x Zoom, *Carton*, USA) provista de una pletina móvil con un micrómetro acoplado que permitió obtener una precisión de $\pm 1 \mu\text{m}$.

El análisis de las superficies de fractura de las probetas utilizadas en los ensayos de EWF se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), empleándose un equipo *JEOL JSM-820*. Para obtener una óptima conductividad, se depositó una fina capa de oro sobre las superficies de fractura.

Tipos de fractura del PP y los EPBC

Los materiales de esta tesis pueden mostrar diferentes comportamientos a la fractura en función del contenido de etileno, espesor, dirección de ensayo y proceso de transformación. Estos tipos de fractura van desde algunos que presentan una extensa deformación plástica a otros que son de carácter frágil. Según el tipo de fractura que den las probetas, será posible aplicar, o no, el método EWF. En el caso del PP homopolímero y los EPBC se han identificado, a lo largo de este estudio y en trabajos anteriores [15, 53], hasta cinco tipos de fractura diferentes caracterizadas por el grado de ductilidad de las mismas:

- Crazeo
- Inestabilidad dúctil
- Post-cedencia
- Enroscamiento
- Estricción

De estos cinco tipos de fractura, dos son de carácter frágil (crazeo e inestabilidad dúctil) siendo los otros tres de carácter dúctil. A continuación se describen con más detalle estos comportamientos de fractura.

Crazing

Las probetas que fallan de este modo, presentan una fractura frágil, sin apenas deformación plástica, que transcurre por el ecuador de la sección de ligamento. El aspecto visual de la superficie de fractura es liso, como se puede apreciar en la Fig. 3.16 (a) y al observar las probetas ensayadas al trasluz se pueden ver una serie de microgrietas en la zona de deformación plástica, identificadas como crazes.

La presencia de crazes se confirma con las imágenes obtenidas por MEB de la superficie de fractura. En la Fig. 3.16 (b) se muestra un detalle de esta superficie donde se observan los *patch o mackerrel patterns* característicos del mecanismo de deformación plástica conocido como *crazing*.

En la Fig. 3.16 (c) se muestra una curva F-d característica de este tipo de fractura, en la que se puede comprobar la ausencia de deformaciones plásticas importantes.

Este tipo de fractura, muy frecuente en el caso de polímeros en estado vítreo, ha sido descrito para el PP por varios autores [182-185]. Sugimoto [184] en un estudio llevado a cabo sobre la tenacidad de placas de PP que fallaron con este tipo de fractura, concluye que el inicio de la deformación plástica en la punta de la entalla, actúa como un punto nucleante de crazes, las cuales se propagan antes de que se desarrollen los fenómenos de fluencia por cizalladura del polipropileno.

Crazing

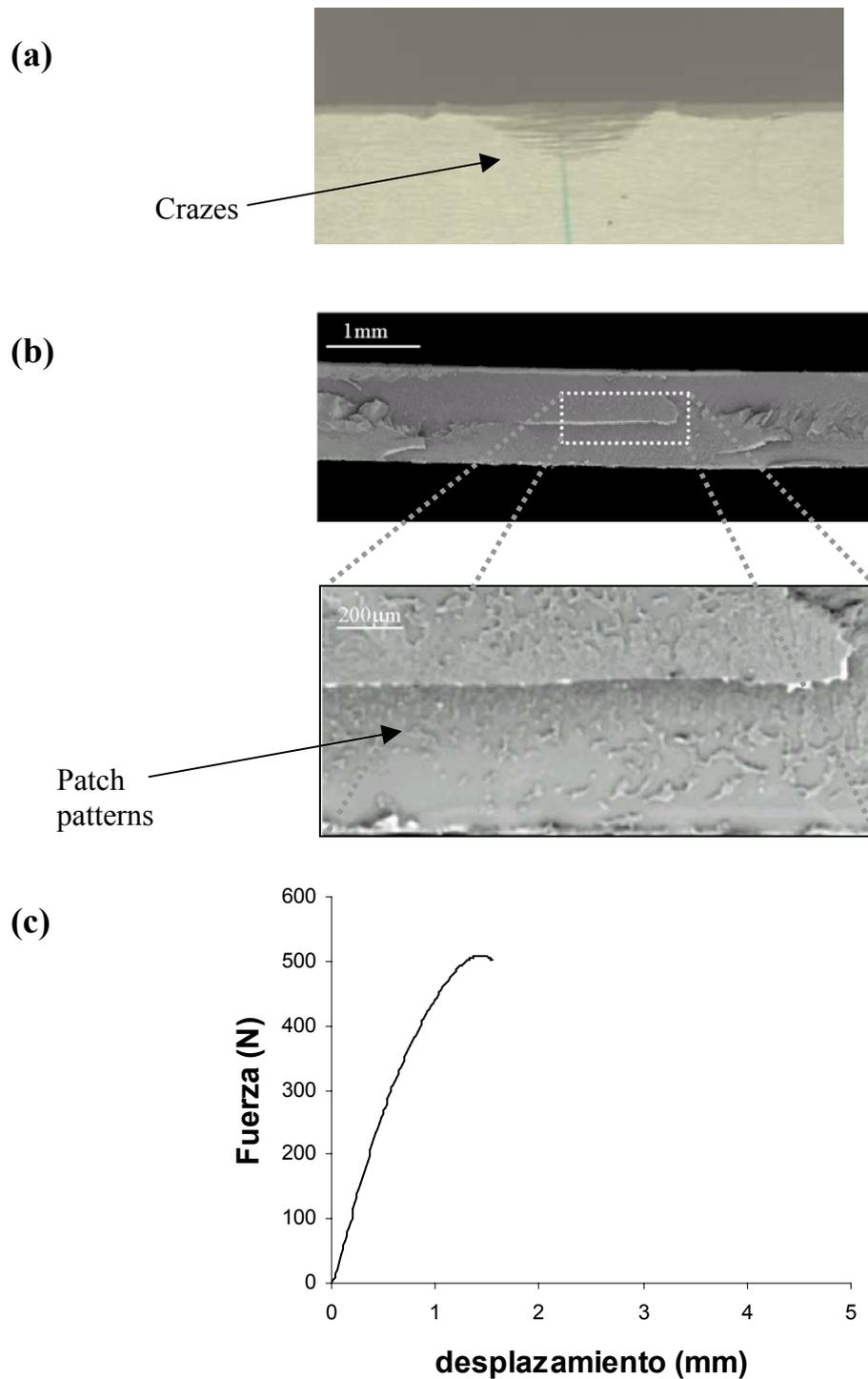


Fig. 3.16 Características del tipo de fractura *crazing*. H0 1mm IM NR (TD)
(a) Aspecto al trasluz de la probeta ensayada.
(b) Micrografías de la superficie de fractura obtenidas por MEB.
(c) Curva F-d típica, obtenida para $\ell = 14$ mm

Inestabilidad dúctil

El fenómeno de inestabilidad dúctil del PP está descrito como una rotura de carácter frágil tras un inicio de deformación plástica en la zona de las entallas. El punto en el que ocurre este tipo de fractura suele ser después del máximo de tensión (como se aprecia en la curva F-d de la Fig. 3.17-c) y la energía acumulada de forma elástica puede provocar que aparezcan grietas en diferentes direcciones, rompiendo la probeta en varios trozos. Estas bifurcaciones de las grietas aparecen en el caso de probetas de mayor espesor o con longitudes de ligamento grandes.

En el caso de las probetas que fallaron de esta forma, cuando observamos la superficie de fractura (Fig. 3.17-a) se puede distinguir la zona que ha deformado plásticamente, ya que presenta un emblanquecimiento característico. Cuando se mira de perfil la probeta, se puede apreciar cómo las grietas se subdividen de forma aleatoria, provocando roturas frágiles fuera del plano de la sección de ligamento. Al observar el aspecto de la superficie de fractura por MEB (Fig. 3.17-b) se ve que ésta es más rugosa que la de crazing, no encontrándose las *patch patterns*.

El nombre de inestabilidad dúctil ha empleado por diferentes grupos de investigación [115, 117, 186, 187] para describir este tipo de fractura, si bien esta terminología no está muy extendida. Otros autores describen tipos de fractura similares a la inestabilidad dúctil, normalmente en relación con la transición dúctil-frágil [66, 146, 162, 188] (y referencias contenidas). Tampoco está claro cómo se propaga la grieta en este tipo de fractura. Hornbogen [189] en sus estudios de PP con diferentes tamaños esferulíticos concluyó que la fractura transcurre principalmente entre esferulitas, mientras que Lapique [32] indica que la fractura ocurre tanto dentro de las esferulitas como entre ellas. Cabe destacar que en este último trabajo se afirma que no se producen evidencias de la existencia de crazes ni de fibrilación, diferenciándolo del tipo de fractura “crazing”.

Inestabilidad dúctil

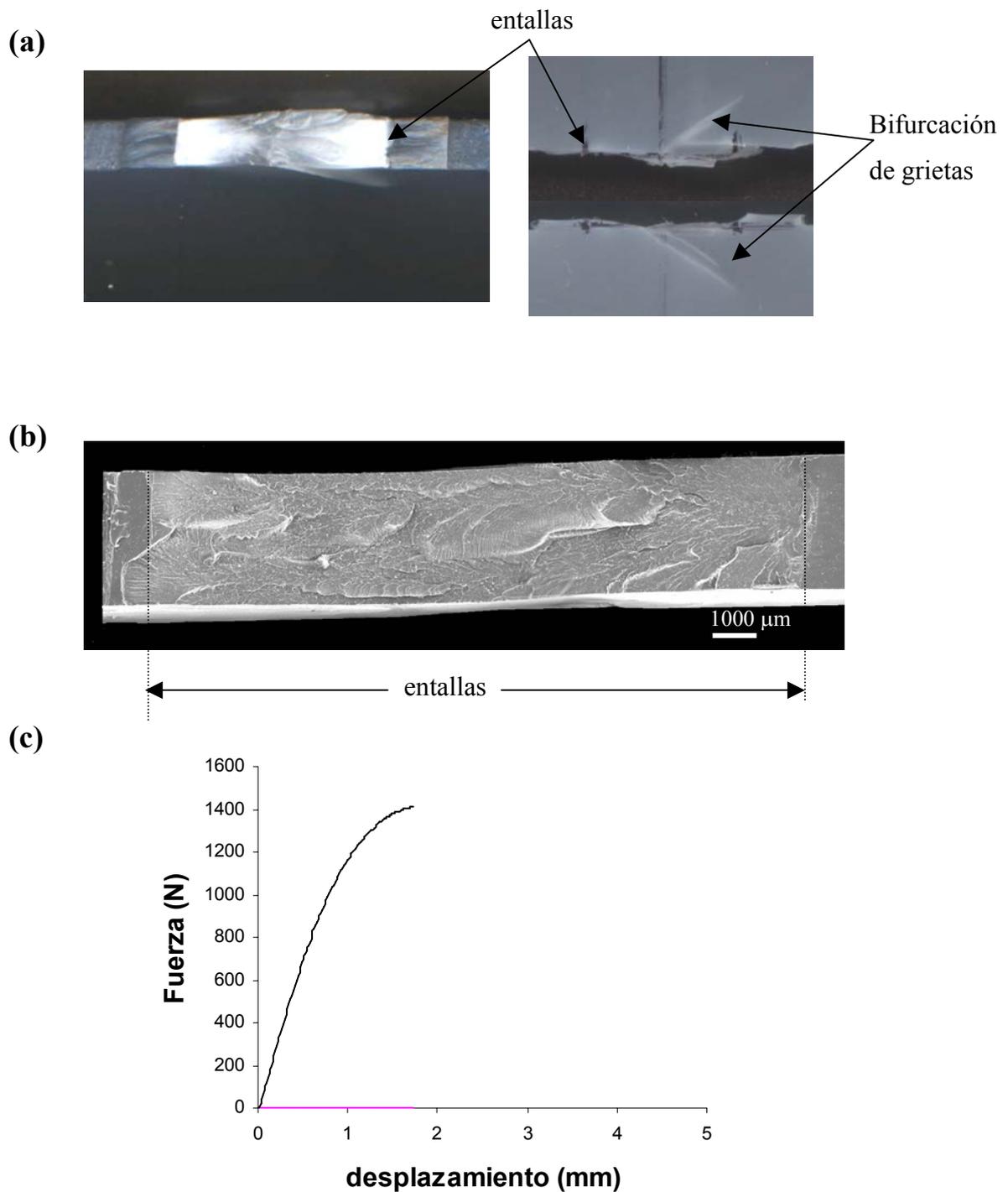


Fig. 3.17 Características del tipo de fractura *inestabilidad dúctil*: H0 3 mm IM NR (MD)

(a) Aspecto de la probeta ensayada, apreciándose el emblanquecimiento cerca de las entallas y las bifurcaciones de la grieta

(b) Micrografía de la superficie de fractura obtenida por MEB.

(c) Curva F-d típica, obtenida para $\ell = 14$ mm

Post-cedencia

Este es el caso más frecuente que se da en los EPBC y el ideal para la aplicación del trabajo esencial de fractura, ya que se cumplen las condiciones establecidas en el protocolo de la ESIS [181]. Este tipo de fractura se caracteriza por ser de carácter dúctil y transcurrir la propagación de la grieta de forma estable después de la cedencia de la sección de ligamento. En la curva F-d de la Fig. 3.18 (c) se puede observar cómo después de la cedencia de la probeta, tras alcanzar la tensión máxima (σ_{net}), la fuerza decae de manera constante sin síntomas de inestabilidades.

El aspecto de las probetas ensayadas varía según el espesor y el contenido de etileno, aunque se aprecian algunas características en común. Las probetas vistas de perfil muestran un emblanquecimiento intenso en la zona de deformación plástica (Fig. 3.18-a) y la superficie de fractura forma un ángulo constante con la sección de ligamento original desde el inicio hasta el final de la propagación de la grieta.

Otra característica común en las probetas que rompen con este tipo de fractura es que el espesor de la superficie de fractura disminuye cerca de las entallas y se mantiene constante (ver Fig. 3.18-b). Además, al observar las superficies de fractura por MEB se aprecia que el aspecto es uniforme desde las entallas hasta el centro.

Este tipo de fractura no está asociado a un mecanismo de deformación plástica particular, pudiendo encontrar cualquiera de los mencionados en la sección 2.4 [190].

Post-cedencia

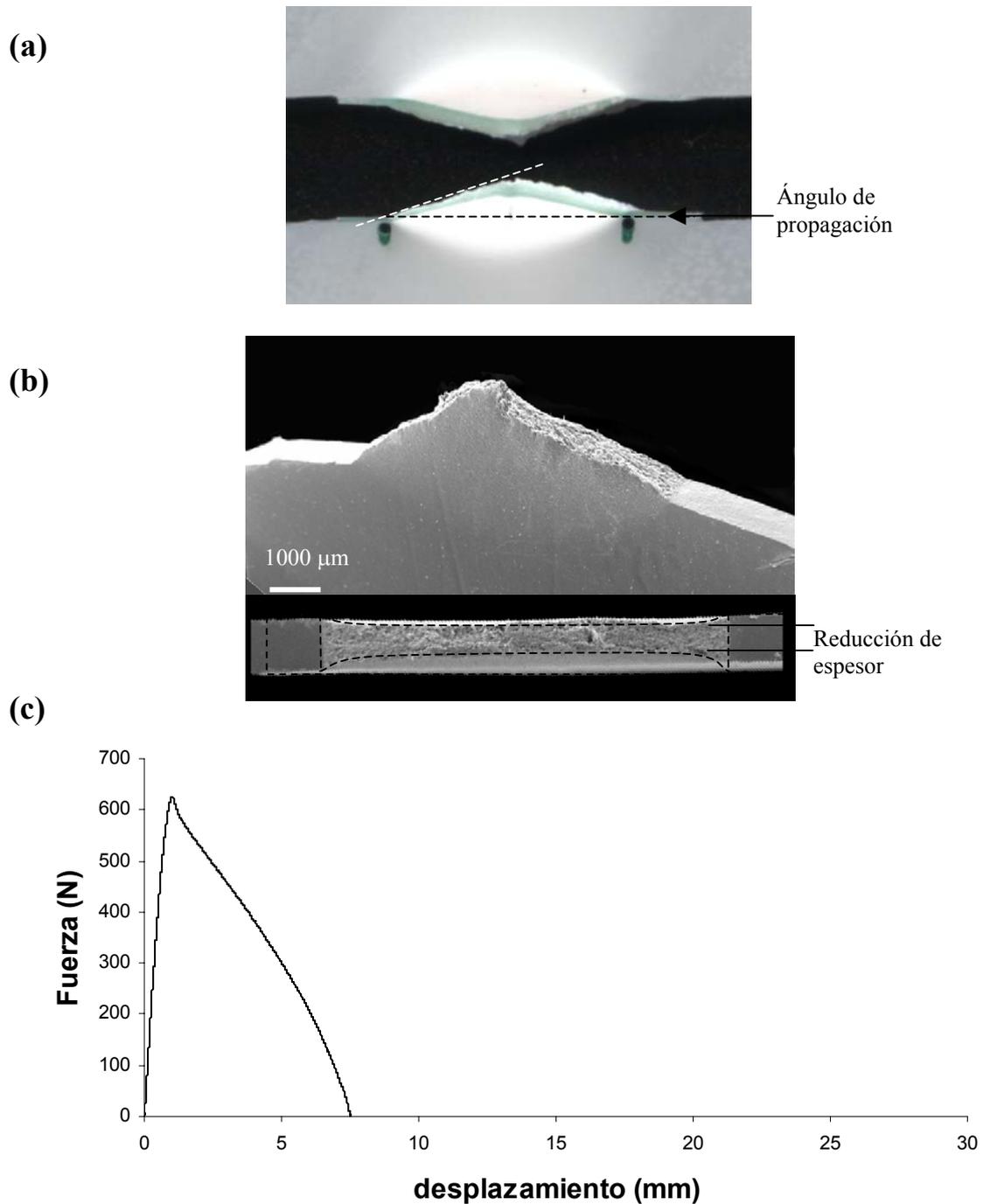


Fig. 3.18 Características del tipo de fractura *post-cedencia*: C2 2mm CM

(a) Vista lateral de una probeta ensayada

(b) Micrografía de la superficie de fractura obtenida por MEB (vista lateralmente y verticalmente).

(c) Curva F-d típica, obtenida para $\ell = 14$ mm

Enromamiento

El tipo de fractura “enromamiento”, al igual que el de post-cedencia, tiene un carácter dúctil. Sin embargo, a diferencia del comportamiento post-cedencia, en lugar de producirse una propagación estable de la grieta cuando se alcanza la cedencia de la sección de ligamento a partir de las entallas, éstas se deforman plásticamente provocando un enromamiento de las mismas. Este fenómeno de enromamiento genera una relajación de tensiones en la punta de la grieta que frena su avance. Después se crea una nueva grieta en la zona deformada plásticamente que se propaga de forma aparentemente estable, según se deduce de las curvas F-d (Fig. 3.19-c). El proceso de fractura absorbe una gran cantidad energía con los fenómenos de enromamiento y generación de nuevas grietas. Estos afectan a los parámetros de fractura que se obtendrían aplicando la metodología del EWF, resultando en parámetros excesivamente elevados y no pueden considerarse como válidos.

El aspecto de las probetas ensayadas que rompen con este tipo de fractura se caracteriza por un rizamiento del centro de la zona de fractura, como se aprecia en la Fig. 3.19 (a). A diferencia de las probetas que rompen con un tipo de fractura post-cedencia, la superficie de fractura no forma un ángulo uniforme con la sección de ligamento original, ni el espesor de la superficie de fractura es constante. Como consecuencia del enromamiento es frecuente observar, junto a la entalla, que la fractura de las caras externas se propaga fuera de la sección de ligamento.

Cuando se observan las probeta ensayadas por MEB (Fig. 3.19-b), se puede ver que la superficie de fractura no es uniforme, apreciándose una decohesión entre las caras externas y el centro de la superficie fracturada. Este fenómeno es más evidente conforme aumenta el espesor de las probetas, como se muestra en la Fig. 3.19 (b2).

Enromamiento

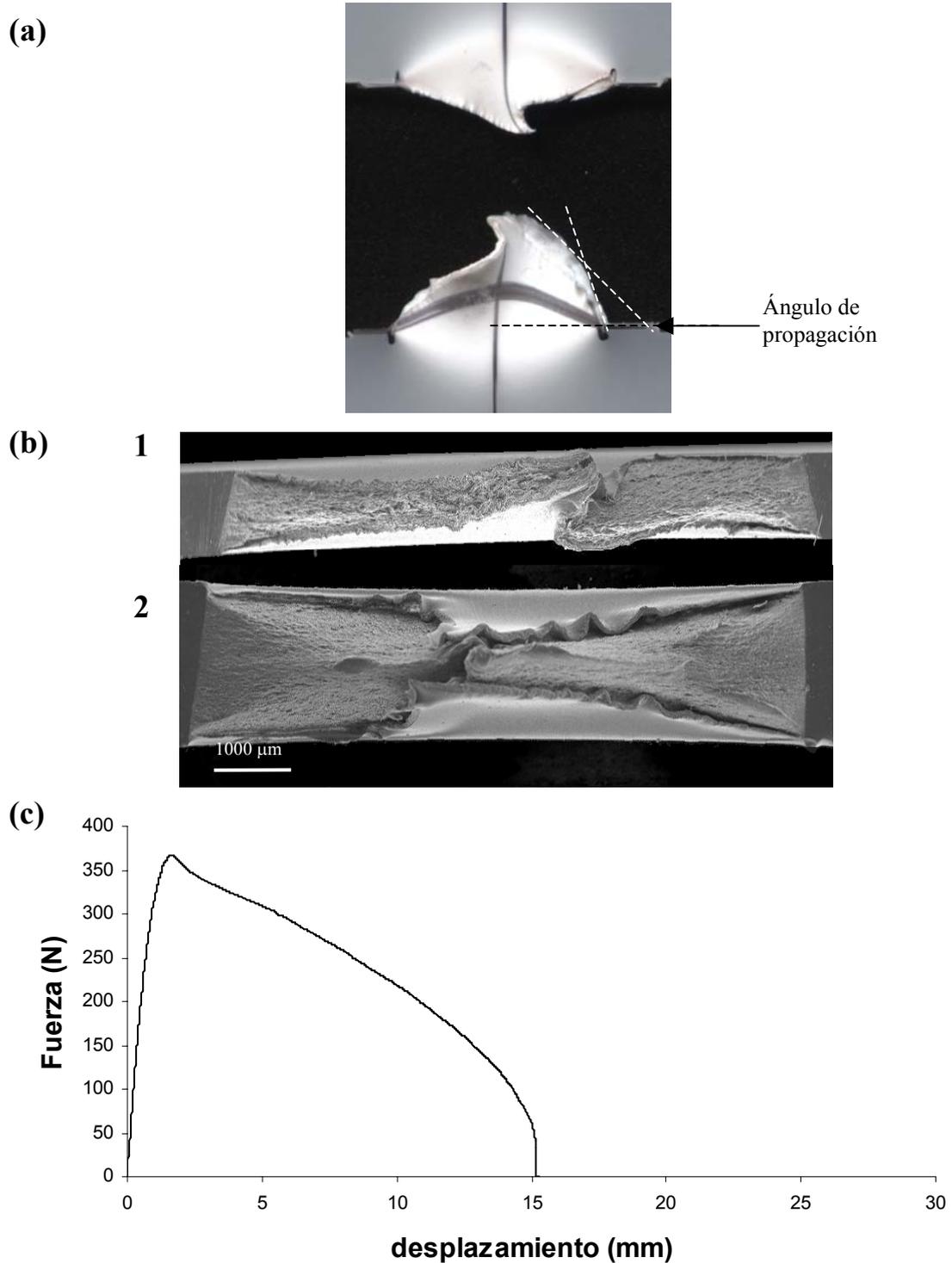


Fig. 3.19 Características del tipo de fractura *enromamiento*: C3 1mm IM NR (MD)
 (a) Vista lateral de la probeta ensayada.
 (b1) Micrografía de la superficie de fractura obtenida por MEB. (b2) Superficie de fractura correspondiente a otra probeta (C2 2mm NR-MD).
 (c) Curva F-d, obtenida para $\ell = 14$ mm

Estricción

Este tipo de fractura es de tipo dúctil y su principal característica es que tras la cedencia de la sección de ligamento no se produce una propagación de la grieta a partir de las entallas, sino una deformación continua de la zona de proceso como si se tratara de un ensayo a tracción. Llegado un punto en el que el material no puede deformarse más, se originan nuevas grietas cerca de las entallas originales y la fractura transcurre de forma aparentemente estable, alcanzando altos niveles de deformación (Fig. 3.20-c). Este tipo de fractura comparte algunas características con el de enroscamiento, como son la propagación de la fractura fuera de la sección de ligamento o el rizamiento del centro de la zona de fractura.

El aspecto de las probetas ensayadas, como la que se presenta en la Fig. 3.20 (a), muestra una gran deformación plástica, observándose la fluencia del material en los bordes de la zona plástica, similar a la formación de un cuello en un ensayo de tracción. También se aprecia cómo las caras externas han seguido un camino de fractura diferente al del centro de la probeta, lo que indica que la fractura no es homogénea en toda su superficie. Cuando se observan las probetas ensayadas por MEB, los fenómenos de deformación plástica y fluencia se evidencian con la formación de microfibras como las que se ven en la Fig. 3.20 (b).

La estricción del ligamento provoca una desviación de la grieta alterando los parámetros de fractura determinados según el método EWF. Este fenómeno es similar al mecanismo descrito por Cook-Gordon [191], desarrollado para explicar los procesos de desviación de grieta que se dan en materiales compuestos, cuando estos están reforzados con fibras orientadas en sentido perpendicular a la propagación de la grieta.

Estricción

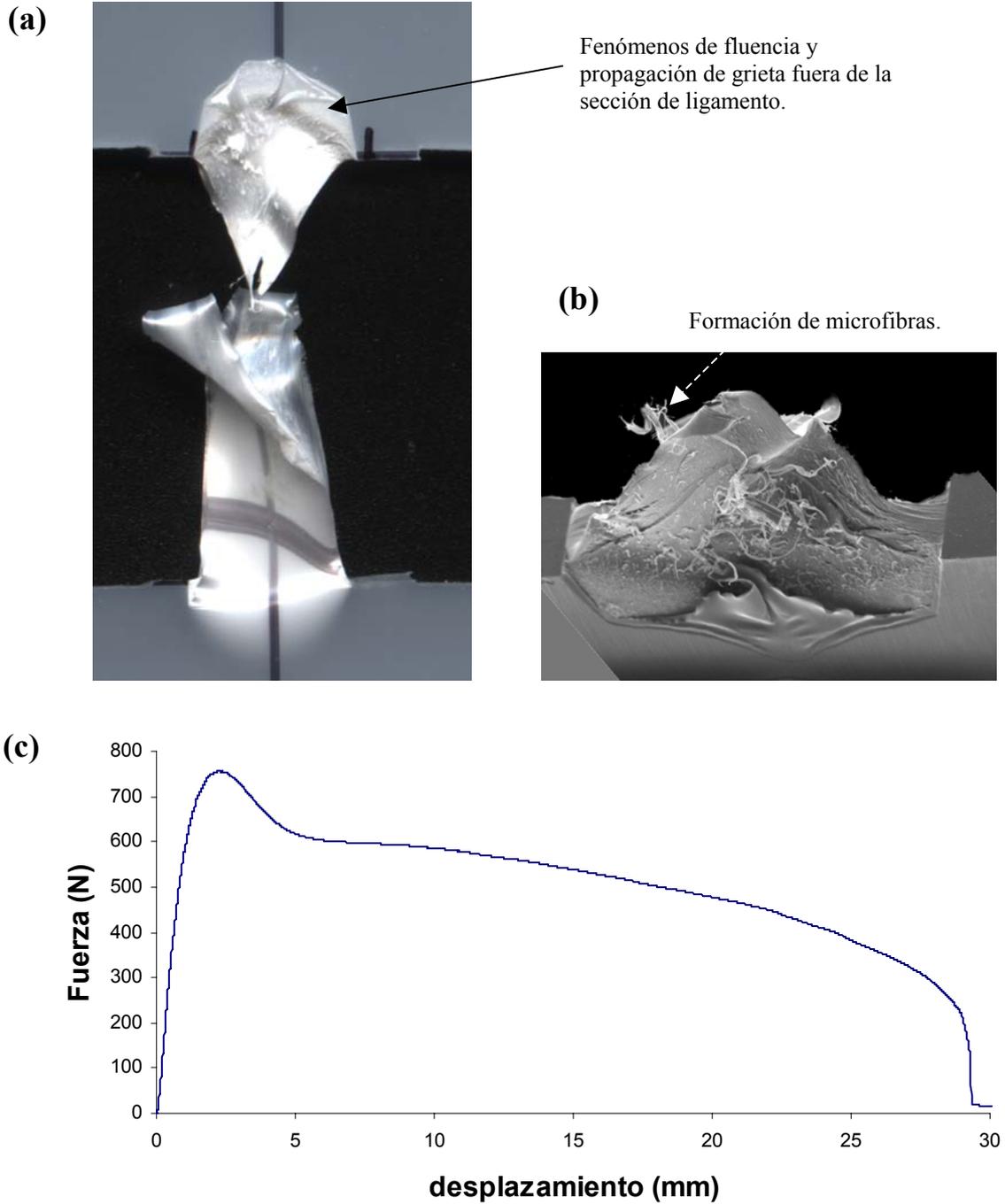


Fig. 3.20 Características del tipo de fractura *estricción*: C1 2mm IM NR (MD)
(a) Vista lateral de la probeta ensayada.
(b) Micrografía de la superficie de fractura obtenida por MEB.
(c) Curva F-d, obtenida para $\ell = 14$ mm

Índice de ductilidad, D_L

En algunos casos puede ser útil utilizar un parámetro cuantitativo que se relacione con los distintos tipos de fractura. Puesto que cada tipo de fractura se caracterizaba por los diferentes niveles de deformación alcanzados en la rotura de la probeta, una manera de compararlos sería a partir de un índice de ductilidad a la rotura. En un trabajo previo [125] se propuso un índice, D_L , (ductility level) que utilizaba una escala de números enteros desde -2 hasta $+2$ para definir el nivel de ductilidad, asignando -2 al comportamiento frágil por crazing, -1 a la inestabilidad dúctil, 0 a post-cedencia, $+1$ al de enromamiento y $+2$ al de estricción. Este método, sin embargo, es bastante ambiguo a la hora de establecer el tipo de fractura y además no permite ordenar varios materiales que fallen con un mismo tipo de fractura.

En esta tesis se propone otro método para definir un índice de ductilidad, que permite usar una escala objetiva común a todas las probetas. Este índice, D_L se determina como el cociente del desplazamiento a rotura (d_r) de una probeta DDENT y su respectiva longitud de ligamento (ℓ):

$$D_L = \frac{d_r}{\ell} \quad (3.10)$$

Al ensayar múltiples longitudes de ligamento (aplicando el método EWF), se pudo comprobar que el valor de D_L decrece conforme aumenta la longitud de ligamento, tendiendo rápidamente hacia un valor asintótico, como se muestra en la Fig. 3.21. De hecho, en el rango de aplicabilidad de la técnica EWF se puede apreciar que prácticamente no hay variaciones, ya que las desviaciones entre el máximo y el mínimo valor de D_L son del orden del 10%.

En este trabajo se considera que para una longitud de ligamento $\ell \geq 14$ mm la variación de D_L no es significativa, empleando esta longitud de ligamento a la hora de determinar el índice de ductilidad en todos los materiales y condiciones ensayados.

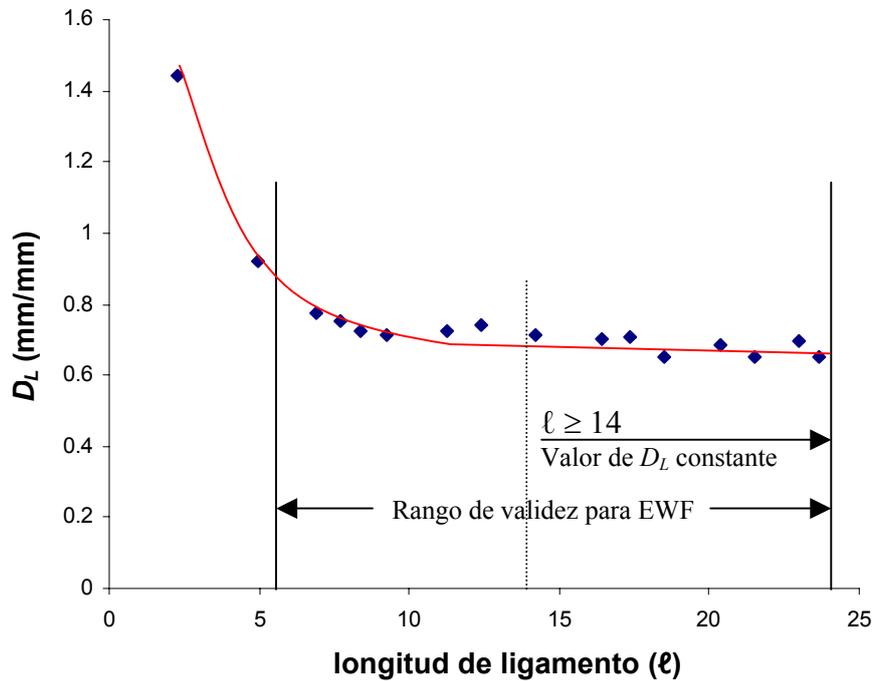


Fig. 3.21 Representación de D_L en función de la longitud de ligamento para la serie C1-2mm IM NR. La línea continua marca la tendencia asintótica.

Otra forma de interpretar el índice de ductilidad que aquí se define es considerarlo como la tangente del ángulo de propagación de grieta, siempre que ésta se considere que transcurre de forma estable y uniforme a lo largo de toda la sección de ligamento. Con esta hipótesis, un D_L superior a 1 implicaría que el ángulo de propagación de grieta es superior a 45° y un D_L inferior a 0.15 un ángulo menor de 8.2° . Sin embargo, hay que tener en cuenta que para poder hacer esta aproximación hay que suponer que la apertura de grieta crítica (CTOD) es nula, por lo que los ángulos reales de propagación de grieta son menores de los que se deducen por el D_L .

Al determinar el índice de ductilidad para todas y cada una de las condiciones ensayadas, se ha podido comprobar que las probetas que presentaban un determinado tipo de fractura tenían índices de ductilidad dentro de un mismo rango de valores. En la tabla 3.4 se muestran los valores mínimos y máximos de D_L encontrados para cada tipo de fractura.

Tabla 3.4 Relación entre los índices de ductilidad, D_L ($\ell \approx 14$) y el tipo de fractura

Tipo de fractura	D_L	
	Mínimo	Máximo.
Frágil	0.09	0.11
Inestabilidad Dúctil	0.10	0.14
Post-cedencia	0.20	0.95
Enromamiento	0.90	1.4
Estricción	1.33	2.20

En la Tabla 3.4 se puede comprobar que el índice D_L representa bien el grado de ductilidad de cada tipo de fractura, encontrando que los tipos de fractura con comportamiento frágil presentan valores muy bajos de D_L y los que desarrollan mayores niveles de deformación (estricción), corresponden a los mayores valores de D_L . De forma general se puede afirmar que para que el método EWF sea aplicable, el valor de D_L debe estar comprendido entre 0.2 y 1.

La conveniencia de determinar este parámetro es la de poder estimar la influencia de las diferentes variables en el comportamiento a fractura de aquellos casos en los que no es posible aplicar la metodología del EWF.

Las circunstancias cambian la lógica

Jaime Balmes

4. Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el desarrollo de la tesis y su discusión, divididos en cinco apartados. Los tres primeros hacen referencia a la morfología y las propiedades de las láminas y placas procesadas por inyección, extrusión y compresión respectivamente. En el cuarto apartado se analizan y se discuten las relaciones proceso-estructura-propiedades de las láminas y placas de forma conjunta. Por último, se presentan los resultados de la caracterización morfológica y de las propiedades mecánicas y a fractura de los sistemas multicapa obtenidos por coextrusión.

4.1. Moldeo por Inyección

En este apartado se agrupan los resultados correspondientes a las placas inyectadas (IM-NR e IM-Rec). En primer lugar, se presenta el estudio de la caracterización morfológica y estructural de las placas a partir de los resultados de MLP, DSC y WAXS, evaluando la influencia del recocido, espesor y contenido de etileno en la estructura y morfología de las placas. En segundo lugar, se presentan las propiedades mecánicas y a fractura obtenidas al realizar los ensayos a tracción y de trabajo esencial de fractura, tanto en MD como en TD. Después se analiza cómo afectan el tratamiento de recocido, el espesor y el contenido de etileno a estas propiedades.

4.1.1. Caracterización morfológica y estructural

La caracterización morfológica y estructural nos aporta información acerca de la forma en que se organizan las cadenas poliméricas. Mediante MLP se pueden observar aspectos relacionados con la birrefringencia de los polímeros semicristalinos, como son la forma y tamaño de las esferulitas [192]. El comportamiento térmico del material, analizado mediante DSC, nos puede ayudar a identificar la presencia de diferentes fases cristalinas (α -PP, β -PP, sm-PP y PE) y estimar cuantitativamente el porcentaje de fase cristalina total presente. Por último, la difracción de Rayos X, proporciona parámetros estructurales de las fases cristalinas.

Microscopía de luz polarizada

La microscopía con luz polarizada reveló zonas con diferente morfología, tal y como se muestra en la Fig. 4.1. En esta figura, se puede observar una zona externa que presenta una textura lisa y otra zona interna que se podría describir como de aspecto granular. Esta estructura de capas es comúnmente conocida como “piel-núcleo” y se observa frecuentemente en piezas inyectadas con materiales semicristalinos. Kantz [193] fue el primero en realizar una descripción morfológica de esta estructura en el iPP, mientras que Tadmor [19] propuso un modelo general para explicar la formación de esta estructura. Desde entonces, la estructura piel-núcleo ha sido objeto de numerosos estudios y revisiones de su morfología y formación [20, 174, 177, 194-196].

En el caso del polipropileno, Fujiyama y Wakino [20] proponen un modelo en el que la piel está constituida mayoritariamente por estructuras cristalinas de tipo “shish-kebab”, según el modelo de Keller-Machin [197], y el núcleo formado por esferulitas no orientadas.

Modelo de Fujiyama

Modelo de Schrauwen

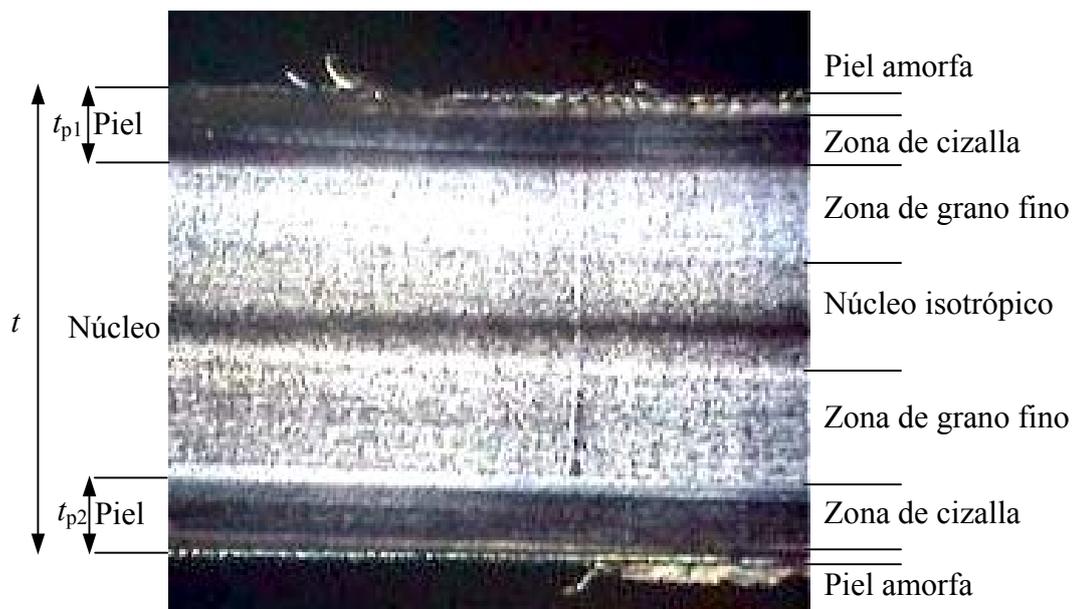


Fig. 4.1 Micrografía obtenida con MLP de una placa de material C1 2mm IM-NR mostrando la estructura de piel-núcleo según los modelos de Fujiyama [20] y Schrauwen [196].

Sin embargo, otros autores como recientemente Schrauwen y col. [196] aprecian diversas capas entre la piel y el núcleo, con diferentes morfologías: una piel fina de naturaleza amorfa, una zona de transición, una zona de cizalla, una zona de grano fino y por último un núcleo isotrópico. En la Fig. 4.1 se muestra una micrografía obtenida por MLP en la que se pueden comparar ambos modelos. Aunque en algunos casos, como el que se muestra en la Fig. 4.1, es posible identificar todas las capas que describe Schrauwen, en esta tesis se ha preferido emplear la definición más sencilla de piel y núcleo, siguiendo el modelo propuesto por Fujiyama para el PP.

Según este modelo, la fracción de piel (f_p) de cada placa sería igual a la relación de piel con respecto al espesor total de la placa:

$$f_p = \frac{t_{p1} + t_{p2}}{t} \quad (4.1)$$

donde t_{p1} y t_{p2} serían los espesores de la piel superior e inferior y t el espesor total de la placa (ver Fig. 4.1). Los espesores t_{p1} y t_{p2} se determinaron a partir de micrografías obtenidas por MLP, con ayuda de un programa de tratamiento de imágenes. En la Fig. 4.2 se pueden ver las micrografías que se obtuvieron para la serie de placas inyectadas de 1mm y 2mm de espesor.

En la tabla 4.1 se indican los valores de f_p calculados para todas las placas. En esta tabla se puede observar que, para las placas de 1mm, hay una tendencia a la disminución de la fracción de piel conforme aumenta el contenido de etileno, encontrando que los valores son más próximos entre el H0 y C1 por un lado, y el C2 y C3 por el otro. Este descenso de f_p conforme aumenta el contenido de etileno, sin embargo, no se mantiene en las placas de 2 y 3mm.

Conforme aumenta el espesor la fracción de piel disminuye, encontrando que los valores de valores de f_p se aproximan entre sí en todos los materiales para las placas de 3 mm de espesor.

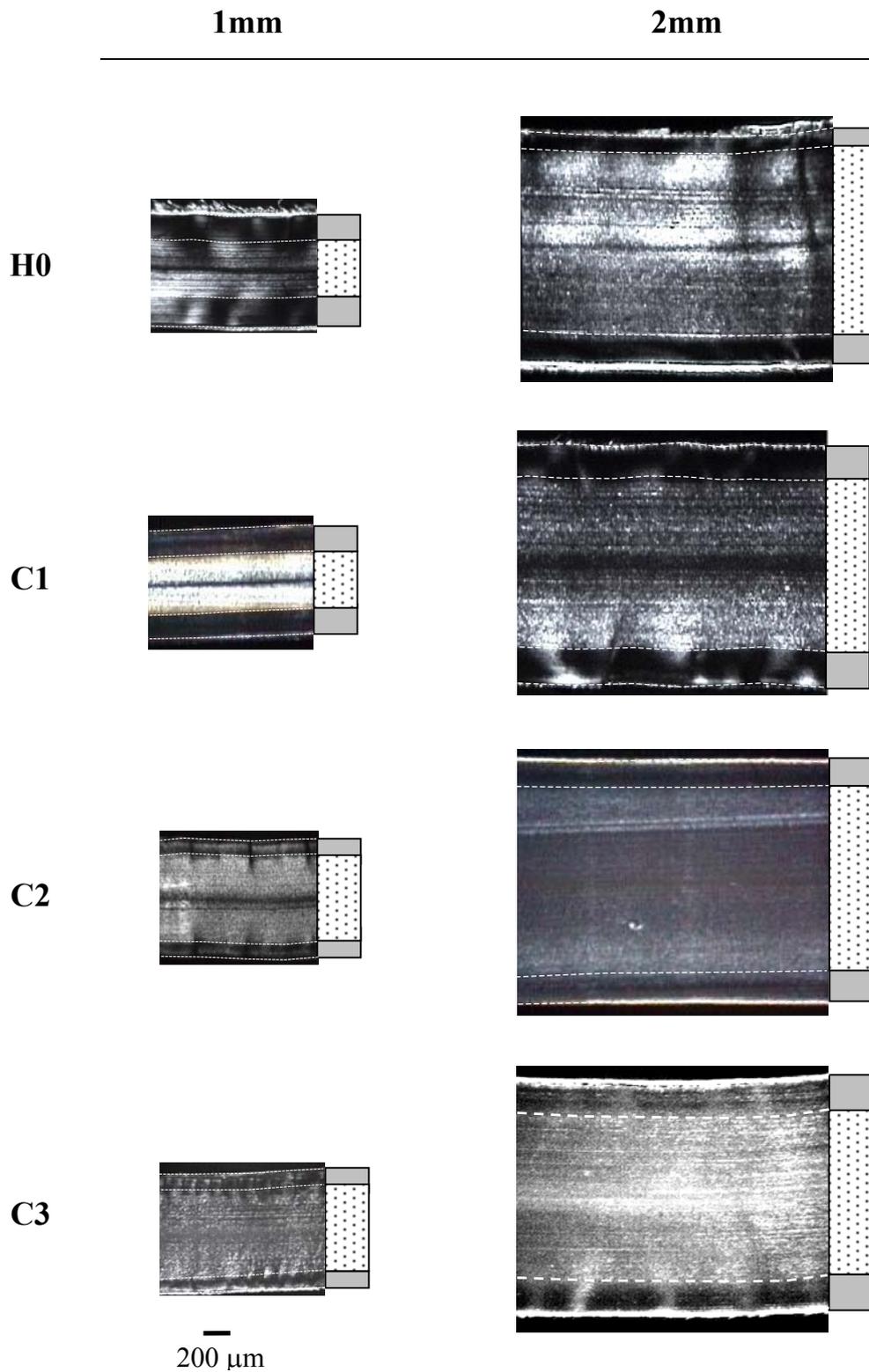
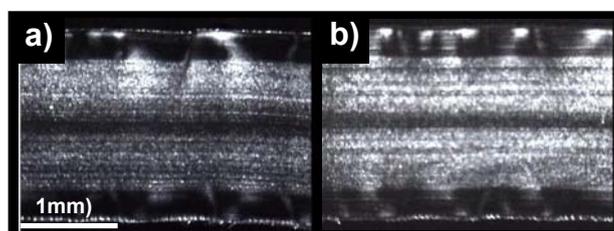


Fig. 4.2 Micrografías de la zona central de las placas (IM-NR) obtenidas a 20 aumentos. Para mayor claridad, se han marcado con líneas blancas punteadas los bordes de la zona de la piel y a la derecha de cada micrografía se ha representado la zona de piel () y núcleo ()

Tabla 4.1: Valores de la fracción de piel (f_p) determinada en las placas.

	espesor	No Recocido	Recocido
		f_p	f_p
H0	1 mm	0.50	0.55
	2 mm	0.23	0.21
	3 mm	0.13	0.11
C1	1 mm	0.63	0.59
	2 mm	0.31	0.32
	3 mm	0.16	0.15
C2	1 mm	0.30	0.32
	2 mm	0.18	0.19
	3 mm	0.15	0.14
C3	1 mm	0.26	0.26
	2 mm	0.23	0.23
	3 mm	0.14	0.14

Cuando se compararon las micrografías de las placas recocidas y las no recocidas, como las que se muestran en la Fig. 4.3, apenas se advirtieron diferencias. De hecho, los valores de fracción de piel f_p estimados no muestran ninguna tendencia, atribuyendo las variaciones al propio error experimental. Así pues, se puede afirmar que la estructura piel-núcleo tiene una alta estabilidad térmica, ya que el recocido se llevó a cabo a 130°C, temperatura superior incluso a la de fusión del polietileno.

**Fig. 4.3** Micrografías que muestran la estructura piel-núcleo antes y después del recocido: a) C1- 2mm IM-NR; b) C1-2mm IM-Rec

Calorimetría diferencial de barrido

Mediante la MLP se observó que las placas inyectadas presentan una estructura con dos morfologías diferenciadas, denominadas piel y núcleo. En un intento de caracterizar cada una de estas dos morfologías por separado, se prepararon muestras de la piel y del núcleo separando la zona superficial de las placas y la del interior con un bisturí.

Las propiedades a fusión de estas muestras se determinaron por DSC, obteniendo una serie de termogramas como los que se muestran en la Fig. 4.4. La comparación de los termogramas de la piel y el núcleo como se muestra en la Fig. 4.4 (a), permite afirmar que se tratan de morfologías diferentes, y que éstas se vieron afectadas por el tratamiento de recocido (Fig. 4.4-b).

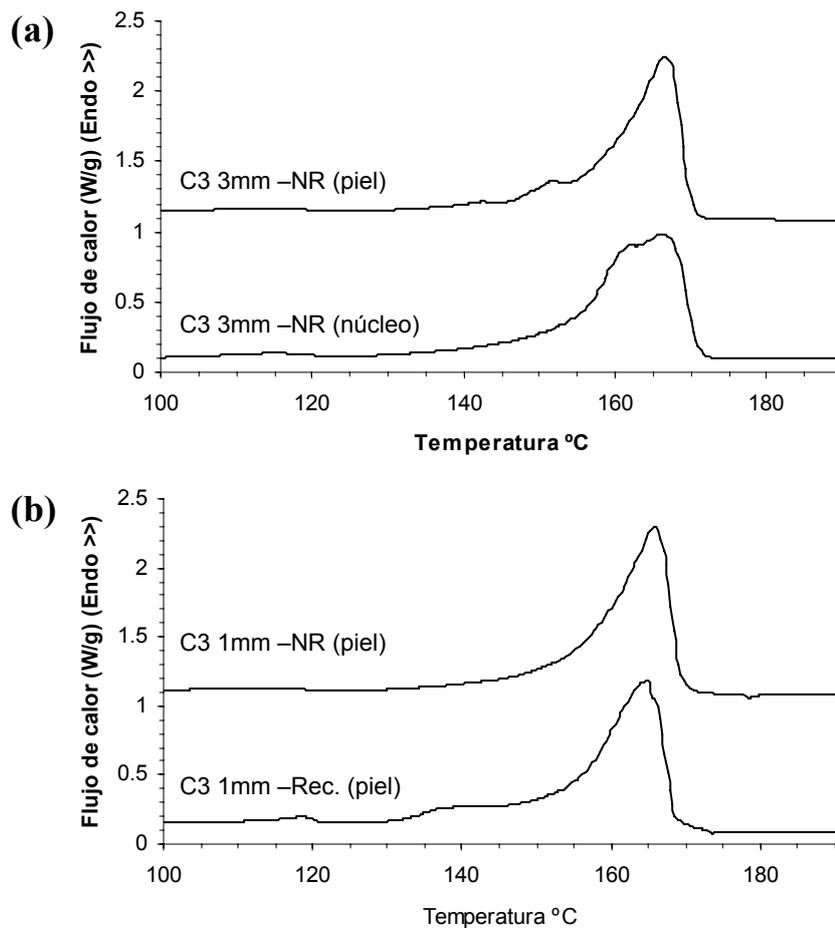


Fig. 4.4 Termogramas correspondientes a la piel y núcleo de las placas de C3 – 3mm no recocidas (a) y a la piel antes y después del recocido en las placas de C3-1mm (b).

De estos ensayos se obtuvieron las temperaturas características de la fusión (T_{onset} y T_f) y la entalpía de fusión (ΔH_f) de la fracción cristalina. Este último valor se empleó para calcular el índice de cristalinidad (χ_d). En la tabla 4.2 se presentan estos resultados.

Tabla 4.2 Parámetros característicos de la fusión de las placas inyectadas obtenidos a partir de los termogramas.

Materiales		No recocidos				Recocidos				
		T_{onset}	T_f	χ_d	ΔH_f (J/g)	T_{onset}	T_f	χ_d	ΔH_f (J/g)	
H0	1mm	Piel	157.1	167.2	0.536	111.0	157.9	167.5	0.737	152.6
		Núcleo	158.3	166.8	0.550	113.9	159.3	166.9	0.725	150.2
	2 mm	Piel	157.4	167.0	0.532	110.2	156.4	167.1	0.668	138.4
		Núcleo	155.8	166.8	0.553	114.5	153.4	166.9	0.760	157.3
	3 mm	Piel	158.7	167.5	0.503	104.2	155.8	167.4	0.718	148.7
		Núcleo	153.0	167.8	0.519	107.4	153.3	165.5	0.761	157.6
C1	1mm	Piel	158.3	166.8	0.473	100.3	157.0	166.0	0.558	118.3
		Núcleo	156.5	167.1	0.437	99.7	155.4	165.9	0.499	105.8
	2 mm	Piel	157.5	166.4	0.461	97.8	156.4	166.3	0.513	108.7
		Núcleo	156.2	167.4	0.467	99.0	156.6	167.3	0.510	108.0
	3 mm	Piel	155.5	166.0	0.452	95.9	155.0	166.0	0.497	105.2
		Núcleo	156.7	166.4	0.456	96.7	152.8	169.3	0.510	108.1
C2	1mm	Piel	156.5	167.0	0.401	86.3	156.4	167.3	0.452	97.5
		Núcleo	158.0	167.1	0.397	85.5	155.2	166.6	0.423	91.2
	2 mm	Piel	155.6	166.7	0.396	85.3	155.3	167.0	0.425	91.7
		Núcleo	153.5	167.7	0.424	91.5	154.1	166.1	0.478	103.1
	3 mm	Piel	156.5	168.0	0.401	86.4	153.9	165.9	0.432	93.1
		Núcleo	154.6	168.0	0.430	92.6	156.0	164.9	0.437	94.3
C3	1mm	Piel	155.7	165.7	0.380	82.8	152.9	164.8	0.408	88.8
		Núcleo	158.0	167.0	0.389	84.7	153.5	165.8	0.433	94.2
	2 mm	Piel	153.9	166.0	0.380	82.7	152.1	165.1	0.432	94.0
		Núcleo	152.2	168.0	0.381	82.9	152.5	165.8	0.434	94.5
	3 mm	Piel	156.6	166.6	0.396	86.2	152.6	167.5	0.432	93.9
		Núcleo	153.5	166.3	0.381	82.9	154.1	165.1	0.434	94.4

Si se considera que el enfriamiento en el interior de las placas es más lento que en la superficie, los cristales que se forman en el núcleo deberían desarrollar una mayor perfección cristalina y por tanto lamelas más gruesas. De ser así, los valores de la temperatura de fusión (T_f) que cabría esperar en las placas no recocidas, tendrían que ser superiores en el núcleo que en la piel, al igual que los valores de ΔH_f .

Sin embargo, las diferencias que se observan en estos parámetros entre la piel y el núcleo son mínimas, encontrando casos en los que las temperaturas o las entalpías de fusión son superiores en las muestras de la piel que en las de núcleo.

La explicación de estas “anomalías” se encuentra en la formación de las estructuras de tipo “shish-kebab”. Durante el llenado del molde, las cadenas de los polímeros que son estiradas por la tensión de cizalla, actúan como gérmenes de nucleación (“shishes”), provocando el crecimiento de lamelas a su alrededor (“kebabs”). Este efecto de nucleación lineal genera unos altos índices de cristalinidad en los que las cadenas que forman la estructura de tipo “shish” se pueden considerar como lamelas especialmente gruesas. Estas últimas son las responsables del desplazamiento de los picos de fusión hacia temperaturas más altas de las predichas según la velocidad de enfriamiento. Fujiyama, estudiando el comportamiento a fusión de la piel de probetas prismáticas inyectadas en PP, tras el pico de fusión principal encontró una “cola” que terminaba de fundir a temperaturas 184°C. Esta “cola” la atribuyó a la fusión de estructuras “shish” extremadamente largas [198]. El hecho de que en los termogramas de la piel de las placas inyectadas no aparezca esta “cola” de fusión puede ser debido al grado de PP empleado por Fujiyama, que fue de mayor viscosidad que los empleados en esta tesis, y a las inferiores temperaturas de proceso, ya que estas condiciones favorecen la formación de estructuras shish-kebab [174].

Los valores de ΔH_f de las muestras no recocidas y recocidas muestran que el proceso de recocido provocó un aumento de la fracción cristalina. Sin embargo, se puede apreciar que en la mayoría de los casos de C2 y C3 se da un ligero descenso de las temperaturas T_f y T_{onset} , atribuibles al ensanchamiento del pico de fusión.

Difracción de rayos X a grandes ángulos

La superficie de la zona central de las placas se analizó mediante la técnica de difracción de rayos-X a grandes ángulos (WAXS). Como el difractómetro empleado sólo permite analizar la superficie de la muestra, en principio, sólo se pudo analizar la piel de las placas. No obstante, para las placas de 2mm de espesor se realizó un proceso de desbastado para rebajar en 1 mm la superficie de la muestra y obtener un difractograma representativo del núcleo. El proceso de desbastado se realizó con una pulidora metalolgráfica de paño, refrigerada con agua, utilizando paños de diferentes granulometrías terminando con polvo de alúmina. En la Fig. 4.5 se muestran los difractogramas obtenidos para la piel y el núcleo de las placas de H0 no recocidas.

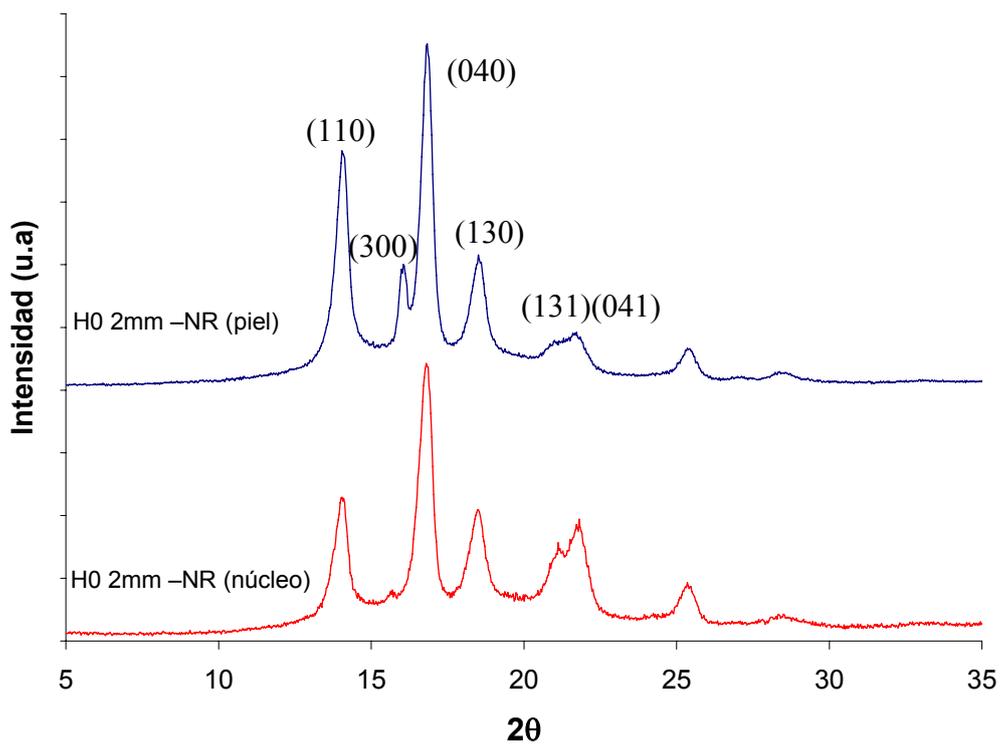


Fig. 4.5 Difractogramas de la piel y núcleo del H0 2mm IM-NR indicando los planos de difracción.

Tabla 4.3 Parámetros estructurales determinados por WAXS en pacas inyectadas

		No Recocido									
Material		χ_c	A_{110}	D_{110} (Å)	A_{130}	D_{130} (Å)	D_{040} (Å)	β_{300}	β^*_{300}	C_α	
H0	1 mm Piel	0.610	0.961	195	0.913	162	192	0.099	0.060	0.470	
	2 mm Piel	0.537	0.799	157	0.615	139	174	0.107	0.057	0.497	
	2 mm Núcleo	0.531	0.466	144	0.375	135	155	0.000	0.000	0.545	
	3 mm Piel	0.458	0.583	143	0.364	131	168	0.049	0.022	0.476	
C1	1 mm Piel	0.700	0.954	226	0.893	168	217	0.115	0.080	0.431	
	2 mm Piel	0.546	0.887	195	0.763	152	201	0.095	0.056	0.487	
	2 mm Núcleo	0.537	0.496	141	0.398	118	138	0.029	0.016	0.512	
	3 mm Piel	0.473	0.692	168	0.475	137	180	0.117	0.055	0.483	
C2	1 mm Piel	0.636	0.882	193	0.762	141	189	0.070	0.045	0.519	
	2 mm Piel	0.526	0.741	184	0.532	112	181	0.116	0.063	0.603	
	2 mm Núcleo	0.504	0.358	159	0.331	122	134	0.000	0.000	0.755	
	3 mm Piel	0.444	0.577	152	0.419	100	167	0.106	0.047	0.676	
C3	1 mm Piel	0.603	0.867	190	0.732	135	193	0.058	0.035	0.498	
	2 mm Piel	0.473	0.697	170	0.479	125	180	0.073	0.034	0.556	
	2 mm Núcleo	0.465	0.372	135	0.300	118	149	0.000	0.000	0.657	
	3 mm Piel	0.435	0.582	153	0.376	110	173	0.132	0.057	0.580	
		Recocido									
Material		χ_c	A_{110}	D_{110} (Å)	A_{130}	D_{130} (Å)	D_{040} (Å)	β_{300}	β^*_{300}	C_α	
H0	1 mm Piel	0.777	0.969	235	0.930	175	219	0.077	0.060	0.425	
	2 mm Piel	0.630	0.827	199	0.670	141	190	0.079	0.050	0.438	
	2 mm Núcleo	0.628	0.487	170	0.438	144	168	0.017	0.011	0.489	
	3 mm Piel	0.614	0.662	174	0.460	126	170	0.029	0.018	0.419	
C1	1 mm Piel	0.759	0.968	265	0.918	185	240	0.087	0.066	0.381	
	2 mm Piel	0.698	0.902	237	0.802	173	219	0.054	0.038	0.414	
	2 mm Núcleo	0.612	0.408	161	0.371	124	147	0.027	0.017	0.502	
	3 mm Piel	0.624	0.759	206	0.565	137	193	0.054	0.034	0.401	
C2	1 mm Piel	0.739	0.910	225	0.809	156	207	0.042	0.031	0.469	
	2 mm Piel	0.683	0.765	228	0.584	141	196	0.071	0.048	0.530	
	2 mm Núcleo	0.642	0.358	155	0.369	117	173	0.000	0.000	0.757	
	3 mm Piel	0.671	0.618	177	0.468	105	172	0.086	0.058	0.607	
C3	1 mm Piel	0.576	0.891	220	0.762	152	205	0.046	0.027	0.464	
	2 mm Piel	0.533	0.722	190	0.538	128	188	0.070	0.037	0.518	
	2 mm Núcleo	0.508	0.392	154	0.347	122	159	0.000	0.000	0.617	
	3 mm Piel	0.563	0.637	187	0.449	115	179	0.087	0.049	0.518	

A partir de los difractogramas se determinaron las áreas y las alturas de los picos y se calcularon los índices de cristalinidad (χ_c), de contenido de β -PP (β^*_{300}) y de orientación. Estos resultados, junto con las dimensiones de los cristales calculadas por medio de la ecuación de Scherrer (3.9), se resumen en la tabla 4.3.

La difracción de rayos X muestra claras diferencias en las morfologías de la piel y del núcleo. Los valores de los índices de orientación A_{110} y A_{130} de las placas de 2mm indican que la piel está muy orientada en la dirección del flujo de fundido, a diferencia del núcleo. Los valores promedio de los espesores cristalinos D_{110} y D_{040} son también superiores en la piel que en el núcleo e incluso los índices de cristalinidad son ligeramente más altos en la piel. Estos parámetros confirman que la morfología de la piel presenta un ordenamiento molecular muy elevado y que se puede atribuir a estructuras de tipo shish-kebab [198]. Los valores de C_α indican que la orientación transversal no es muy elevada con respecto a la orientación en la dirección del flujo de fundido, encontrando en la piel valores de C_α similares o inferiores a los que presenta el núcleo.

En la piel de las placas se aprecia un cierto contenido de β -PP, manifestado por la reflexión correspondiente al pico en $2\theta = 16.2$ del plano (300). En el núcleo de las placas de 2mm, sin embargo, no aparece este pico. Esta presencia de fase β en la piel se explica por la cristalización bajo altos niveles de cizalla cerca de las paredes del molde, que favorece su formación [21, 46].

Tras el proceso de recocido, se aprecia que los índices de cristalinidad aumentan entre un 10% y un 20%, confirmando que el recocido ha incorporado fase amorfa a las estructuras cristalinas. Sin embargo, al analizar la evolución del contenido de β -PP (β^*_{300}) con el tratamiento de recocido, se aprecia que apenas hay variación en la cantidad de fase β . Según estos resultados, se puede afirmar, por un lado, que no hay una transformación de β -PP en α -PP, siendo la fase β estable térmicamente a las temperaturas de recocido. Por otra parte, también se puede afirmar que no se produce una recristalización de tipo β - β (que es cuando la fase amorfa se incorpora a la fase β con motivo de un tratamiento térmico). Estos hechos estarían en concordancia con los

estudios realizados por Varga [38], en los que determinó que para que se diera una recristalización β - β sería necesario que el recocido se realizara antes de que las placas hubieran estado por debajo de 100°C. Los valores de β^*_{300} indican que los cristales de fase β se mantienen después del recocido y que la única cristalización secundaria que ocurre, tiene lugar en la fase α , que es la más estable termodinámicamente.

Por último, cabe remarcar que tras el proceso de recocido aumentan los índices de orientación A_{110} y A_{130} . Estos resultados indican que no sólo estas estructuras orientadas son estables térmicamente (a 130°C), sino que además durante la cristalización secundaria, una parte de la fase amorfa se incorpora a las estructuras orientadas.

Influencia del espesor y contenido de etileno en la estructura y morfología.

Al aumentar el espesor de las placas se aprecia que tanto los índices de orientación A_{110} y A_{130} como los espesores cristalinos (D_{hkl}) descienden, indicando una menor orientación de la piel. Este descenso de la orientación se puede relacionar con la tensión de cizalla del fundido durante el llenado del molde. Al ser el caudal de inyección constante en los tres espesores, la velocidad del frente de fundido durante el llenado fue superior para las cavidades más delgadas, lo que implica que tuvieron una mayor tensión de cizalla.

Esta pérdida de orientación conforme aumenta el espesor se traduce en un descenso de los índices de cristalinidad obtenidos por WAXS en la piel, como se muestra en la Fig. 4.6. Sin embargo, los valores de índices de cristalinidad obtenidos por DSC (χ_d) son similares para los tres espesores. En principio, estas contradicciones podrían hacernos pensar que una de estas dos tendencias no es correcta. Sin embargo, si consideramos la metodología empleada para cada una de las determinaciones, podemos razonar que ambas tendencias pueden ser válidas.

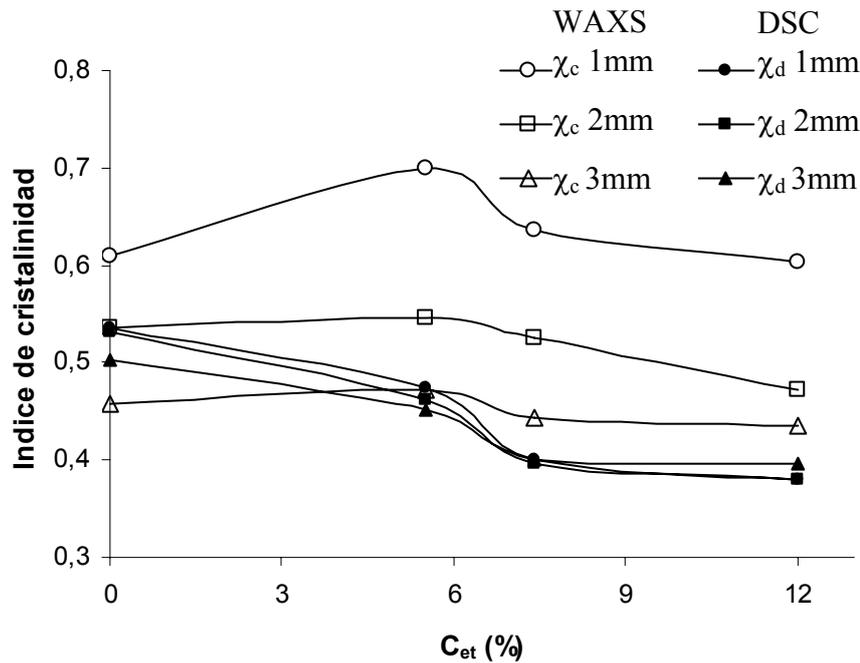


Fig. 4.6 Valores de los índices de cristalinidad en la piel calculados por DSC (χ_d) y WAXS (χ_c) en las placas no recocidas, en función del contenido de etileno.

La penetrabilidad de los rayos X depende, entre otros parámetros, del ángulo de incidencia y de la intensidad de la radiación. En este caso, para las condiciones de estos ensayos, los rayos X se ha estimado que penetran aproximadamente hasta 150 μm en el PP [199]. Los valores de cristalinidad obtenidos por WAXS están fuertemente influenciados por la estructura de la piel, cuyo nivel de orientación y de cristalinidad desciende con el espesor. Las muestras empleadas para los ensayos de DSC, por otra parte, se obtuvieron cortando con una cuchilla, hasta una profundidad aproximada del espesor de la piel según la MLP (150-300 μm). Aunque el modelo sencillo de piel-núcleo no distingue una variación en la morfología de la piel y del núcleo, en otros estudios se ha comprobado que existe un gradiente morfológico continuo [21, 196, 200]. Los valores obtenidos por WAXS se pueden considerar representativos de la zona de cizalla próxima a la superficie de las placas mientras que los de DSC representarían un promedio de todo el espesor de la piel. En las placas menos orientadas, las de 3 mm de espesor, hay una mayor coincidencia entre los valores obtenidos por DSC y por WAXS, similar a la encontrada en la Fig. 3.12.

En la Fig. 4.6 también se observa la evolución de los índices de cristalinidad con el contenido de etileno para las placas no recocidas. En esta representación se puede apreciar que el grado de cristalinidad, determinado por DSC, desciende conforme aumenta el contenido de etileno, al pasar de C1 a C3. Este descenso de los índices de cristalinidad se justifica por el desorden que introducen los segmentos de polietileno en los copolímeros [38]. Al pasar de H0 a C1 no se aprecia este descenso de la cristalinidad determinada por WAXS (χ_c), debido a la mayor orientación de la piel del C1 con respecto al H0.

En la Fig. 4.7 se muestra la variación de la orientación, fracción de piel y contenido de β -PP en la piel de placas de 1mm de espesor, conforme aumenta el contenido de etileno. Estos tres parámetros están relacionados con la orientación de la piel, y se aprecia en la Fig.4.7 que presentan tendencias similares con respecto al contenido de etileno sin mostrar una relación directa con C_{et} , encontrando un máximo valor para el material C1 y un brusco descenso al pasar de C1 a C2.

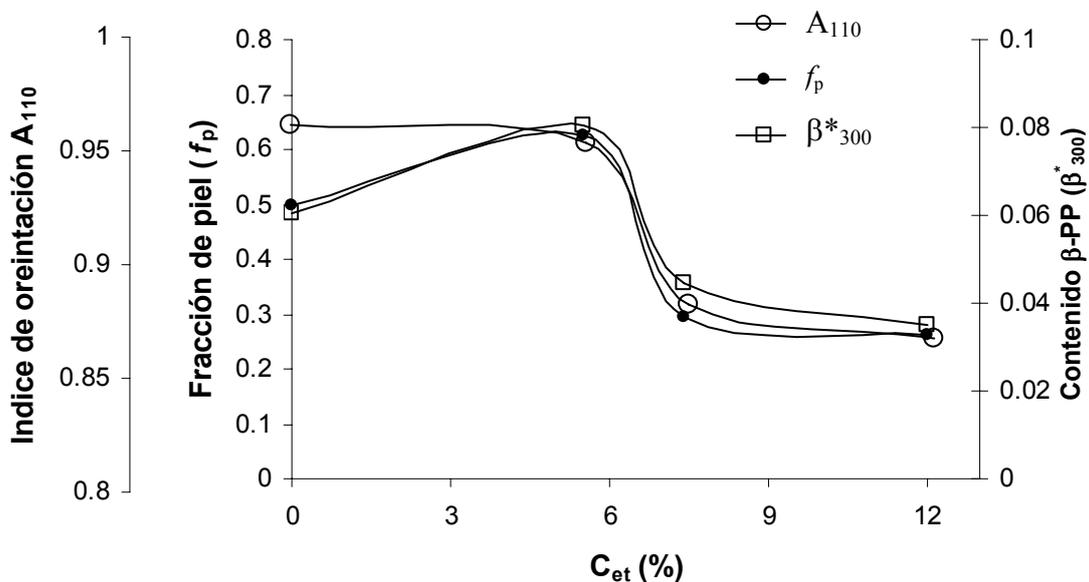


Fig. 4.7 Valores obtenidos de los índices de orientación, contenido de β -PP y de fracción de piel para las placas de 1mm-NR, representados en función del contenido de etileno

En la Fig. 4.8 se indica la evolución de la fracción de piel (f_p) con el MFI para los tres espesores. La tendencia correspondiente a las láminas de 1mm de espesor, que es similar a las que se obtienen con los parámetros A_{110} y β^*_{300} , indica que conforme aumenta el MFI, se produce un descenso en la orientación de las placas. Esta tendencia responde al hecho de que a mayor viscosidad del fundido (menor MFI), se produce una mayor tensión de cizalla durante el llenado del molde, provocando más orientación en el fundido [201].

Cuando se analiza estos mismos parámetros (f_p , A_{110} y β^*_{300}) para las placas de 2 y 3 mm, se comprueba que las placas de los distintos materiales tienden a presentar valores similares entre sí. En la Fig. 4.8 se puede ver, a modo de ejemplo, que los valores de f_p de las placas de 3 mm no dependen del MFI, como también ocurre con los índices A_{110} y β^*_{300} (ver tabla 4.3).

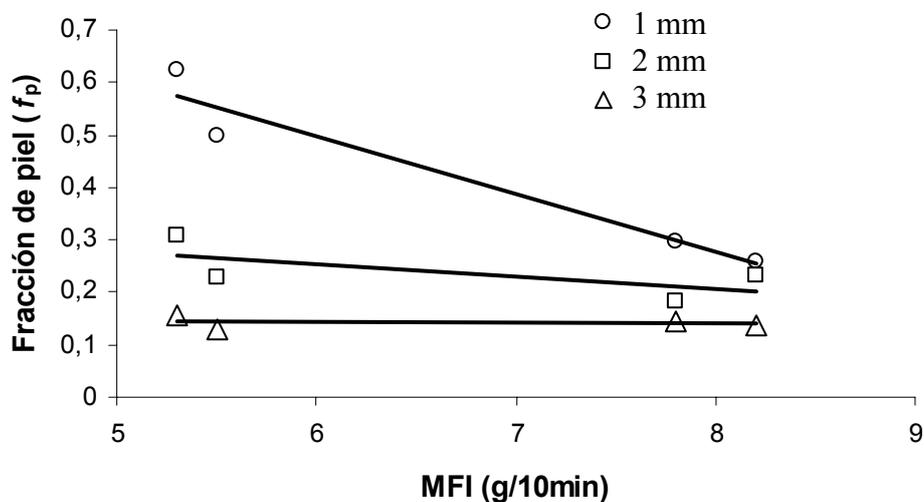


Fig. 4.8 Influencia del MFI en la fracción de piel de las placas inyectadas.

Esta menor influencia del MFI en la orientación puede ser debida a que el índice de fluidez es una medida que se realiza en unas condiciones muy precisas de temperatura y velocidad de cizalla. Los datos que se obtuvieron con la reometría de disco a altas velocidades de cizalla mostraron que los materiales H0 y C1 eran más viscosos que los

materiales C2 y C3. Sin embargo, conforme descendía la velocidad de cizalla, los valores de viscosidad se aproximaban entre sí. Al aumentar el espesor del molde, se disminuye la velocidades de cizalla por lo que el comportamiento reológico de los cuatro materiales se va aproximando, explicando las tendencias que se aprecian en la Fig. 4.8 al aumentar el espesor de las placas.

Otra explicación posible se puede encontrar en la mayor temperatura de cristalización de los materiales C2 y C3 con respecto al H0 y C1. Como los polímeros son, en general, malos conductores del calor, las placas de 2 y 3 mm necesitan más tiempo para enfriarse que las de 1mm. Las cadenas orientadas tienen en estos casos más tiempo para relajarse, perdiendo parte de la orientación causada por la cizalla, hasta que se produce la cristalización del fundido. Según las temperaturas de cristalización determinadas por DSC (T_c), los materiales C2 y C3 cristalizarían más rápidamente que el H0 y C1, fijando las estructuras orientadas y compensando, en parte, la menor tensión de cizalla que se produce durante el llenado del molde.

En conclusión, el proceso de inyección ha generado dos morfologías diferenciadas, denominadas piel y núcleo. Las diferencias en la velocidad de cizalla y la velocidad de enfriamiento, durante el proceso de inyección, y el diferente comportamiento reológico de los materiales, hacen que se produzcan variaciones en los parámetros que describen la morfología de la piel. Estas variaciones se reflejan en la fracción de piel, los índices de orientación y el contenido de β -PP. En el caso de las placas de 1mm de espesor, las características de la piel están gobernadas por la viscosidad del fundido.

4.1.2. Caracterización mecánica y a fractura

Las propiedades mecánicas y a fractura de las placas se evaluaron mediante ensayos a tracción y trabajo esencial de fractura (EWF). Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente con una velocidad de separación de mordazas de 2mm/min.

4.1.2.1. Caracterización mecánica

Se ensayaron las placas de los cuatro materiales para cada espesor en las dos direcciones principales, MD y TD, registrando las curvas tensión-deformación y determinando como parámetros característicos de cada una los valores de módulo elástico (E) y tensión de cedencia (σ_y). En la Fig. 4.9 se muestran curvas representativas de los diferentes ensayos, en las que se puede comprobar cómo influyen, en la forma de la curvas, las diferentes variables: Procesado (NR, Rec), espesor (t), dirección de ensayo (MD, TD) y contenido de etileno (C_{et}).

Las curvas de tensión vs. deformación de la Fig. 4.9 muestran, en líneas generales que las placas de 1mm de espesor ensayadas en la dirección MD presentan las mejores propiedades mecánicas. También se puede apreciar que tras el tratamiento de recocido, aumenta la tensión en la zona de fluencia y además ésta se alcanza a niveles de deformación más bajos (este fenómeno es más evidente en los materiales C2 y C3). En la tabla 4.4 se resumen estos resultados.

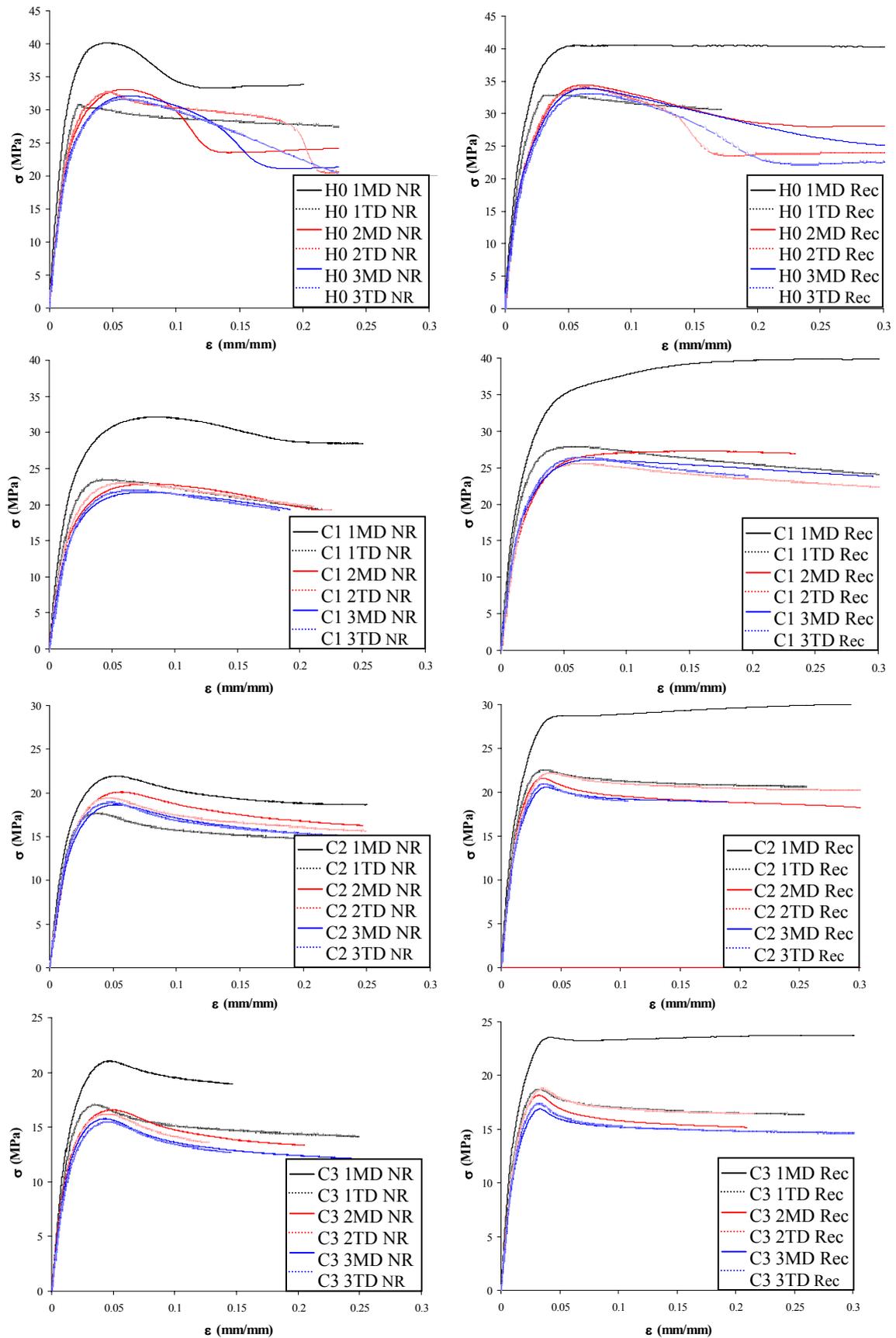


Fig. 4.9 Curvas tensión-deformación agrupadas por materiales y proceso (NR y Rec).

Tabla 4.4. Valores de las propiedades mecánicas obtenidos para las placas inyectadas

			No Recocido		Recocido	
Material			E (GPa)	σ_y (MPa)	E (GPa)	σ_y (MPa)
H0	1mm	MD	2.29±0.08	35.0±1.0	2.61±0.08	40.5±0.2
		TD	2.22±0.04	30.8±0.1	2.19±0.05	32.7±0.2
	2mm	MD	2.07±0.08	29.8±1.4	2.08±0.03	34.5±0.2
		TD	1.93±0.05	32.4±0.5	1.97±0.02	34.0±0.1
	3mm	MD	1.99±0.03	31.7±0.4	1.86±0.08	33.1±1.0
		TD	1.90±0.05	31.5±0.2	1.81±0.07	32.8±0.3
C1	1mm	MD	1.88±0.04	32.0±0.1	1.98±0.05	39.7±0.4
		TD	1.53±0.06	23.5±0.1	1.73±0.02	27.7±0.2
	2mm	MD	1.43±0.02	22.7±0.8	1.44±0.03	26.8±0.4
		TD	1.44±0.05	23.0±0.7	1.44±0.01	25.8±0.2
	3mm	MD	1.32±0.06	21.8±0.2	1.41±0.07	26.0±0.2
		TD	1.26±0.09	22.1±0.1	1.45±0.03	26.5±0.0
C2	1mm	MD	1.52±0.03	22.2±0.2	1.76±0.04	29.5±0.7
		TD	1.31±0.04	17.7±0.0	1.55±0.02	22.6±0.2
	2mm	MD	1.31±0.03	20.1±0.2	1.38±0.07	21.5±0.3
		TD	1.29±0.03	19.3±0.5	1.42±0.01	22.3±0.2
	3mm	MD	1.18±0.08	18.7±0.0	1.33±0.01	20.8±0.2
		TD	1.23±0.03	18.9±0.1	1.31±0.01	18.7±0.1
C3	1mm	MD	1.37±0.10	21.1±0.1	1.55±0.03	23.7±0.2
		TD	1.21±0.03	17.1±0.1	1.27±0.03	18.7±0.1
	2mm	MD	1.15±0.04	16.9±0.3	1.23±0.03	18.2±0.1
		TD	1.05±0.05	15.5±0.9	1.36±0.02	21.1±0.2
	3mm	MD	1.05±0.04	15.4±0.3	1.10±0.06	17.1±0.2
		TD	1.05±0.02	15.6±0.1	1.10±0.04	17.3±0.1

De los valores de E y σ_y de las placas, antes y después del recocido, se deduce que éste produce un aumento de la rigidez y de la resistencia máxima a tracción de los materiales. Este aumento de la rigidez se puede explicar por la mayor fracción de fase cristalina presente tras la cristalización secundaria del recocido.

También se aprecia que las propiedades mecánicas de las placas evidencian una orientación preferencial de las mismas, ya que en prácticamente todos los materiales y espesores, los valores de E y σ_y obtenidos en MD son superiores a los obtenidos en TD. La Fig. 4.10 (a) ilustra este comportamiento en las placas de 1mm de espesor, que corrobora la fuerte orientación en la piel de las placas que mostraban los elevados índices de orientación.

Cuando el espesor de las placas aumenta, se aprecia que tanto E como σ_y disminuyen en MD, mientras que en TD permanecen prácticamente constantes. (Fig. 4.10-b). Como consecuencia, se reducen las diferencias entre las dos direcciones de ensayo, indicando una pérdida de la orientación preferencial. Estos resultados son igualmente coherentes con el descenso de los índices de orientación de las placas observado al aumentar el espesor de las mismas.

Por lo que respecta a la influencia del contenido de etileno en el comportamiento mecánico de las placas, la Fig. 4.10 (a y b) muestra un descenso de los valores de E y σ_y conforme aumenta C_{et} . Esta variación es lógica al ser las cadenas de polietileno más flexibles por un lado y, por otro lado, tener los copolímeros menores porcentajes de fase cristalina.

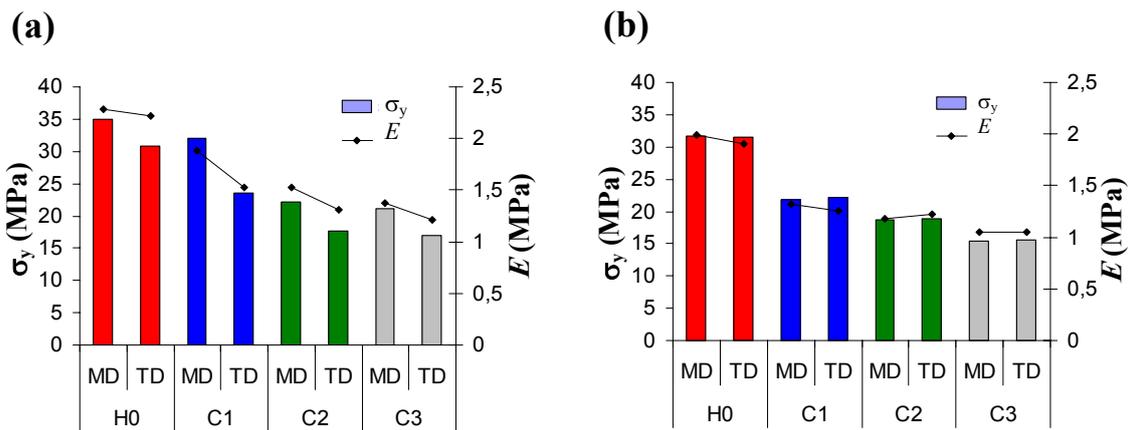


Fig. 4.10 Evolución de σ_y y E en función del contenido de etileno y dirección de ensayo. (a) Placas de 1mm de espesor (b) placas de 3mm de espesor.

Influencia de la fracción de piel en el comportamiento mecánico

El análisis morfológico y estructural reveló una estructura de tipo piel-núcleo con diferentes morfologías. Aplicando el modelo de Fujiyama, en el que tanto la piel como el núcleo se asumen como homogéneos y de propiedades uniformes, se ha probado simular el comportamiento mecánico de las placas como si se trataran de un material compuesto de tres capas.

En este modelo, las capas exteriores corresponderían a la piel y la interior al núcleo. Esta aproximación equivale a ubicar las tres capas en paralelo, asignando a cada capa el comportamiento elástico de un muelle [201].

$$F = F_p + F_n + F_p \quad (4.2)$$

Donde F es la fuerza que soporta el conjunto y F_i la de cada resorte, correspondiendo los subíndices p y n a la piel y el núcleo respectivamente. Aplicando la definición de tensión (fuerza por unidad de superficie) y relacionando ésta con la deformación obtenemos la siguiente expresión:

$$\sigma_i = \frac{F_i}{W_i t_i} = E_i \cdot \varepsilon_i \quad (4.3)$$

Puesto que las capas están en paralelo, la deformación ε_i es la misma en cada una, al igual que la anchura de la probeta, W_i . Combinando las expresiones 4.2 y 4.3 obtenemos que el módulo total se puede expresar en función de la fracción de piel, (f_p), del módulo de la piel (E_p) y el módulo del núcleo (E_n):

$$E = f_p \cdot (E_p - E_n) + E_n \quad (4.4)$$

Los valores de módulo de la piel y del núcleo (E_p y E_n) se pueden determinar por regresión lineal de los valores de E frente a f_p . En la Fig. 4.11 se muestra como ejemplo las rectas obtenidas en las placas no recocidas ensayadas en MD. Los valores de E_p y E_n calculados se resumen en la tabla 4.5. .

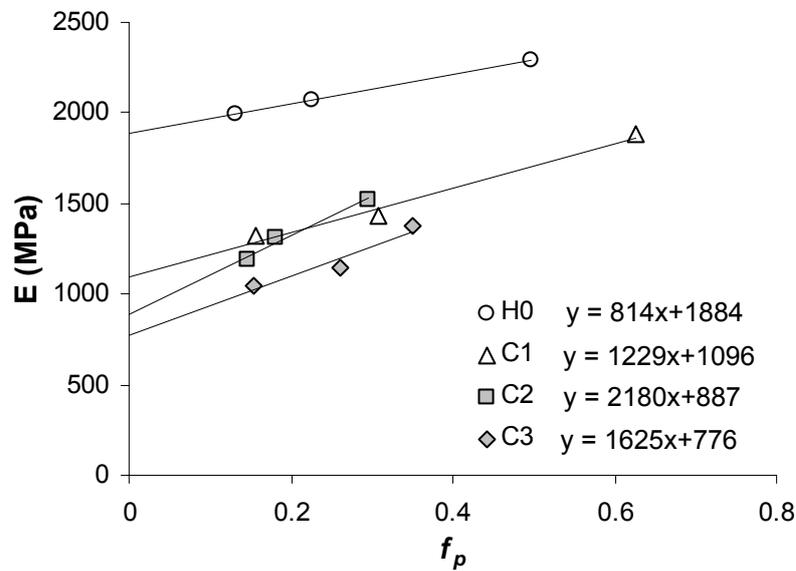


Fig. 4.11 Representación del módulo elástico frente a la fracción de piel para la determinación de E_p y E_n (placas no recocidas ensayadas en MD).

Tabla 4.5. Valores de los módulos de la piel y núcleo calculados con el modelo de tres capas.

		No Recocido		Recocido	
		E_p (MPa)	E_n (MPa)	E_p (MPa)	E_n (MPa)
H0	MD	2700	1880	3360	1710
	TD	2780	1670	2490	1830
C1	MD	2320	1100	2500	1130
	TD	1750	1220	1980	1280
C2	MD	3070	890	3410	960
	TD	1270	1250	2220	1230
C3	MD	2400	780	3680	670
	TD	1700	900	2490	900

De los valores de módulo obtenidos para la piel y el núcleo de las placas, se derivan las siguientes observaciones:

- La piel es más rígida que el núcleo, ya que presenta mayores valores de E , tanto en la dirección MD como en TD.

- Los valores de módulo de la piel (E_p) son mayores en MD que en TD.
- Los valores de módulo de núcleo (E_n) son, en prácticamente todos los casos, superiores en TD que en MD, si bien estas variaciones no son tan altas como las de E_p .
- El recocido mejora únicamente los valores de módulo de la piel

Estas observaciones son coherentes con la hipótesis de una piel orientada en la dirección MD, y con la explicación de la reducción de las propiedades mecánicas en MD conforme decrece la fracción de piel. También destaca que, en TD, los valores de módulo de la piel son próximos a los del núcleo, explicando por qué afecta menos el porcentaje de piel orientada a las propiedades mecánicas en TD de lo que lo hace en MD. Las pequeñas diferencias en los módulos de núcleo obtenidos entre MD y TD indican que el núcleo es esencialmente isotrópico.

El recocido produce, en términos generales, un aumento significativo del módulo de la piel, mientras que los valores de E_n no presentan tal variación, a pesar de que los ensayos de WAXS y DSC mostraron que el recocido fue completo también en el núcleo. Esta observación indica que el aumento de la fracción cristalina en la piel se produce a base de incorporar fase amorfa a las estructuras orientadas en MD, explicando la mejora de las propiedades mecánicas en esta dirección.

Aunque este tipo de análisis se basa en una idealización del comportamiento elástico lineal, cuando se emplean los valores de σ_y en lugar de E , se obtienen las mismas conclusiones.

4.1.2.2. Caracterización a fractura

La caracterización a fractura se llevó a cabo mediante la técnica del trabajo esencial de fractura (EWF), previamente descrita. Para ello se ensayaron probetas de tipo DDENT a tracción hasta la rotura completa del ligamento (ℓ), registrando las curvas Fuerza-desplazamiento (F-d).

De los cuatro materiales estudiados, destaca el comportamiento a fractura del H0, que no puede ser analizado por EWF en ninguna de las condiciones:

- En todas las placas ensayadas en TD y en las de 3 mm ensayadas en MD, se da un comportamiento a la fractura de tipo crazing o de inestabilidad dúctil
- En el resto de las placas, se producen fenómenos de enromamiento y estricción o de propagación irregular de la grieta, como se muestra en la Fig. 4.12, que invalidan el método del EWF

Por ello, aunque se indiquen más adelante los valores estimados, obtenidos fuera de los requisitos que establece la técnica, se excluyen del análisis y discusión posterior, que se centrará en los copolímeros.

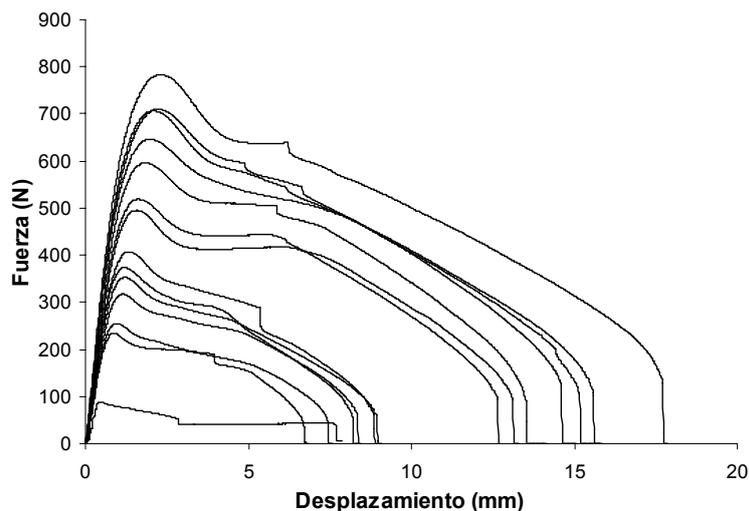


Fig. 4.12 Curvas F-d mostrando una propagación irregular de grieta, correspondientes al material H0 1mm MD NR ($5 \text{ mm} < \ell < 15 \text{ mm}$).

Para cada material, espesor y orientación se ensayaron diferentes longitudes de ligamento (ℓ) en el rango de 3-25 mm y se obtuvo para cada ℓ la tensión máxima (σ_{net}) y la energía específica de fractura (ver ejemplo en Fig. 4.13-b y 4.13-c respectivamente). Seguidamente se procedió a aplicar los criterios de validez de puntos en la técnica del EWF y se eliminaron aquellos fuera del rango de aplicabilidad (puntos vacíos en la Fig. 4.13-b y 4.13-c).

De las curvas F-d obtenidas para un mismo material, destaca el diferente grado de ductilidad que presentan las placas en función de la orientación y del espesor, tal y como se puede observar en las curvas F-d de la Fig. 4.13(a):

- Cuando pasamos de MD a TD se produce una notable reducción del carácter dúctil de la fractura.
- Al aumentar el espesor, en MD se observa una reducción de la ductilidad mientras que en TD el nivel de ductilidad aumenta.

Estas tendencias se repiten en el resto de copolímeros, y son analizadas posteriormente en detalle utilizando el índice de ductilidad D_L propuesto en el capítulo 3. En la Tabla 4.6. se indican los parámetros de fractura obtenidos mediante la técnica del EWF así como el valor de los índices de ductilidad que representan el tipo de fractura.

También se observó que la aplicación del criterio de Hill era, en algunos casos, demasiado rigurosa y en otros no lo suficiente selectiva, como por ejemplo, en los casos de C2 1mm TD y C2 3mm TD que se muestran en la Fig. 4.13(b). Una posible causa de la desviación de σ_{net} con el valor teórico de $1.15 \sigma_y$ podría ser que la velocidad de deformación local en la zona de la entalla fuera diferente a la obtenida durante los ensayos de tracción, si bien haría falta un estudio detallado de la influencia de la velocidad de deformación, siguiéndola, por ejemplo, con un extensómetro. Por este motivo, aunque se realizó el análisis de Hill para todos los materiales, al final no se consideró como criterio de selección de puntos, y sí la variante de uniformidad tensional propuesta en la última revisión del protocolo EWF [16].

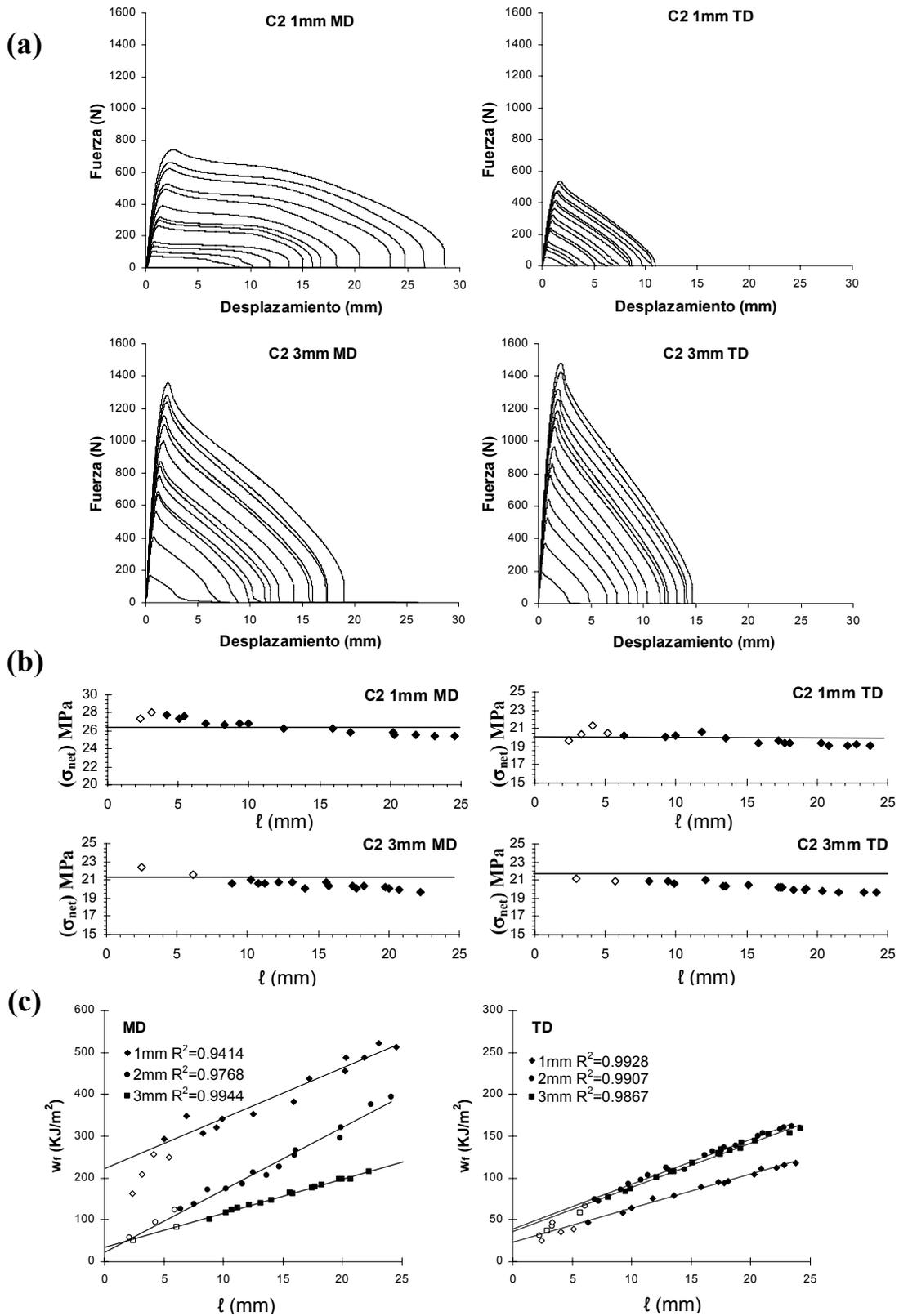


Fig. 4.13 Ejemplo de determinación de los parámetros de fractura (C2 IM- NR) mediante EWF (puntos válidos-♦, no válidos-◇): **(a)** Curvas F-d; **(b)** Aplicación del criterio de Hill, donde la recta representa el valor de $1.15 \sigma_y$; **(c)** Regresión lineal de los puntos w_f vs. l .

Tabla 4.6 Parámetros de fractura de las placas inyectadas. Los campos sombreados corresponden a las fracturas de tipos enromamiento o estricción.

			No recocido			Recocido		
			D_L	w_e (kJ/m ²)	βw_p (MJ/m ³)	D_L	w_e (kJ/m ²)	βw_p (MJ/m ³)
H0	1mm	MD	0.90	123±30	21±2	1.10	210±90	37±8
		TD	0.11	Frágil		0.10	Frágil	
	2mm	MD	1.43	126±48	17±3	0.70	28±17	15±2
		TD	0.12	Frágil / Inestabilidad Dúctil		0.10	Frágil / Inestabilidad Dúctil	
	3mm	MD	0.12	Inestabilidad Dúctil		0.15	Inestabilidad Dúctil	
		TD	0.11	Inestabilidad Dúctil		0.14	Inestabilidad Dúctil	
C1	1mm	MD	2.20	380±60	37±4	1.48	250±40	37±3
		TD	0.66	17±2	6.5±0.2	0.45	20±2	5.5±0.2
	2mm	MD	2.09	103±14	26±0.9	1.44	85±11	24.6±0.8
		TD	0.76	22±4	7.3±0.3	0.50	30±4	5.6±0.3
	3mm	MD	1.20	77±14	14.4±0.8	0.82	26±7	13.2±0.6
		TD	0.86	22±3	7.8±0.2	0.53	34±3	6.2±0.2
C2	1mm	MD	1.54	210±20	13±1	1.05	90±10	18.1±0.8
		TD	0.58	26±2	4.5±0.1	0.35	19±1	3.4±0.1
	2mm	MD	1.31	44±9	13.5±0.6	0.83	45±3	9.4±0.2
		TD	0.70	39±2	5.4±0.1	0.54	35±2	4.6±0.1
	3mm	MD	0.75	34±3	8.1±0.2	0.69	35±2	7.1±0.1
		TD	0.82	36±3	5.3±0.2	0.58	27±1	5.5±0.1
C3	1mm	MD	1.02	32±5	12.1±0.3	0.67	41±2	9.7±0.1
		TD	0.38	21±1	2±0.1	0.25	15±1	1.7±0.1
	2mm	MD	0.83	25±1	6.3±0.1	0.55	30±2	4.8±0.1
		TD	0.51	22±2	3.7±0.1	0.40	26±1	2.6±0.1
	3mm	MD	0.46	32±2	3.5±0.1	0.42	27±1	3.1±0.1
		TD	0.51	28±2	3.4±0.1	0.38	23±1	2.8±0.1

Como ya se ha comentado, sólo en los casos que presentaron fractura tipo dúctil (post-cedencia, enromamiento y estricción) se puede aplicar la metodología del EWF. Entre estos casos, únicamente el tipo de fractura definido como “post-cedencia” cumple los requisitos establecidos por el protocolo, por lo que sólo en estos casos los parámetros de fractura son válidos. Los tipos de fractura de enromamiento y estricción, caracterizados por un $D_L > 1$ presentaron, en su mayoría, coeficientes de regresión lineal elevados ($R^2 > 0.9$) al aplicar el método EWF, por lo que también se muestran en la Tabla 4.6, aunque en fondo gris para diferenciarlos de los válidos.

Influencia de la dirección de ensayo

En todos los casos, se observan diferentes propiedades a fractura en función de la dirección del ensayo. En MD priman los tipos de fractura con valores de D_L superiores a la unidad (enromamiento y estricción), en contraste con los de las placas ensayadas en TD, en las que ninguna presenta estos tipos de fractura.

El análisis de los parámetros de fractura muestra una tendencia similar a la de D_L , encontrando valores de w_e y βw_p superiores en MD que en TD. Comparativamente, las diferencias en los parámetros de fractura en función de la dirección de ensayo son, en términos relativos, muy superiores a las encontradas en la caracterización mecánica. Conforme aumenta el espesor, las diferencias entre MD y TD van disminuyendo, aunque se mantiene siempre:

$$w_e, \beta w_p (\text{MD}) > w_e, \beta w_p (\text{TD})$$

Estos valores indican una orientación preferencial en las placas inyectadas, paralela a la dirección del flujo de fundido, ratificando las conclusiones del análisis morfológico y estructural y del comportamiento mecánico.

Influencia del contenido de etileno (C_{et})

Del análisis de los valores de D_L se observa que el aumento del contenido de etileno viene acompañado de una reducción de la ductilidad de la fractura, especialmente en MD. Esta observación podría considerarse extraña en principio, ya que la presencia de los bloques de polietileno no debería implicar ningún tipo de restricción a la deformación plástica, especialmente si se tiene en cuenta que las cadenas de polietileno no son tan rígidas como las de polipropileno.

Como ya se puso de manifiesto en otros trabajos [15], sólo cuando las temperaturas de ensayo son inferiores a la T_g del iPP (a bajas velocidades de ensayo), un aumento del contenido de etileno aumenta la capacidad del material para desarrollar más deformación plástica. En el actual rango de temperaturas la deformabilidad está limitada

básicamente por la matriz de PP. Sin embargo, la introducción de la fase etilénica resta continuidad a la matriz de polipropileno, obstaculizando el desarrollo de fenómenos de fluencia localizada y formación de fibras características de la cedencia por cizalladura del PP.

En la secuencia de micrografías obtenidas por MEB de la Fig. 4.14 se puede observar la formación de fibrillas (4.14-a) en la placa con menores contenidos de etileno, no siendo apreciable en los otros casos. También se puede ver, indicado con las flechas, cómo al aumentar C_{et} el espesor de la zona deformada plásticamente también aumenta, indicando que hay una reducción del nivel de estricción en el proceso de cedencia, antes de la propagación de la grieta.

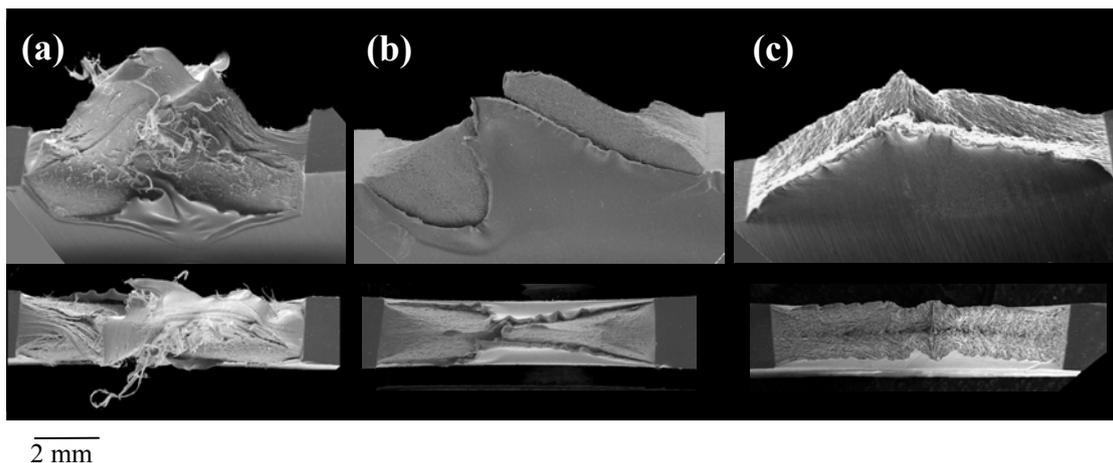


Fig. 4.14 Micrografías MEB (vistas laterales en la fila superior y verticales en la inferior) mostrando el efecto de C_{et} en la fractura ($l \approx 10$ mm) en placas de 2mm no recocidas ensayadas en MD: (a) C1, (b) C2 y (c) C3

En la Fig. 4.15 se muestran representados en una gráfica los valores de w_e y βw_p obtenidos para las placas no recocidas. Se puede apreciar que en las placas ensayadas en MD (Fig. 4.15-a) los valores del término esencial y del término plástico disminuyen conforme aumenta C_{et} en las placas. Sin embargo, en TD (Fig. 4.15-b), encontramos que mientras los valores de βw_p disminuyen al aumentar C_{et} , los de w_e no siguen esta pauta, encontrando un valor máximo para el material C2.

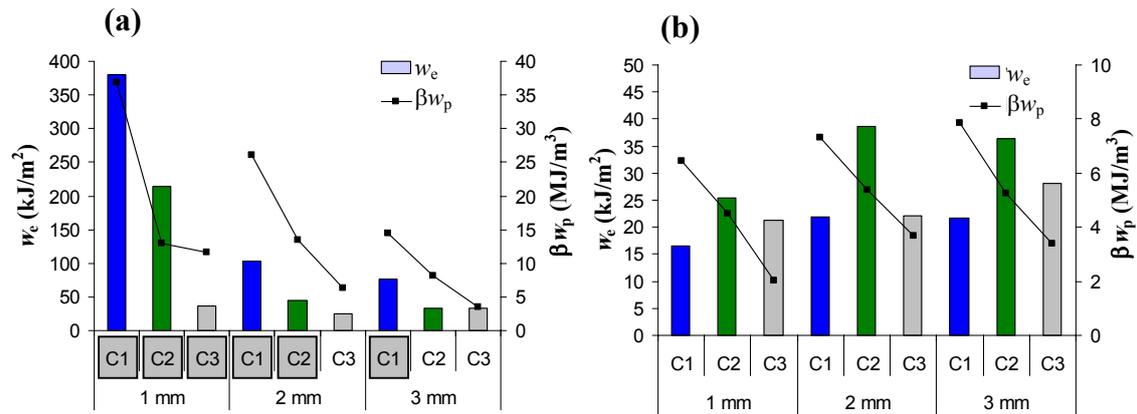
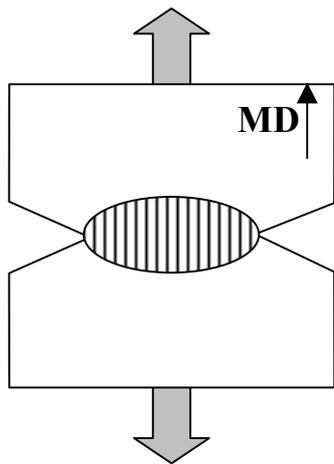


Fig. 4.15 Valores de w_e y βw_p en función del material y del espesor para las placas no recocidas: (a) ensayadas en MD, (b) ensayadas en TD. En fondo gris se señalan los materiales que presentan tipos de fractura con enroscamiento o estricción.

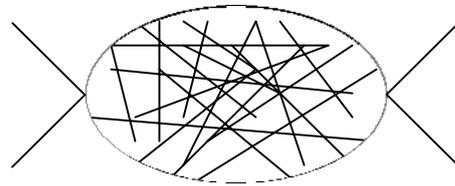
Los valores más altos de w_e corresponden a las probetas con un tipo de fractura de estricción, que a su vez son las que presentan los mayores niveles de orientación. Como se mencionó anteriormente, en los casos de estricción se aprecia en las micrografías de la superficie de fractura (Fig. 4.14-a) unas fibrillas. Estas fibrillas podrían ser las responsables de una desviación de la grieta, de manera similar al mecanismo propuesto por Cook y Gordon [191] para materiales reforzados con fibras. Este mecanismo, que absorbe gran cantidad de energía, también explicaría los altos índices de ductilidad en las placas más orientadas. Además, se constata que las placas que en MD presentan estricción, en TD muestran los parámetros de fractura más bajos, siendo el caso extremo el H0 con un comportamiento frágil en TD.

Basándose en estos fenómenos, y en las observaciones de las superficies de fractura, se propone un modelo, que se muestra en la Fig. 4.16, para explicar las tendencias encontradas en los parámetros de fractura. En este modelo se asimila la piel de las placas a una estructura reforzada con fibras, que serían las estructuras cristalinas orientadas (Fig. 4.16-a). Cuanto mayor es la orientación en MD de las placas, mayor es la proporción de fibras orientadas en la piel. Los bloques de etileno, al ser más blandos que los de polipropileno, afectan a la continuidad de las fibras, reduciendo su longitud efectiva (Fig. 4.16-b).

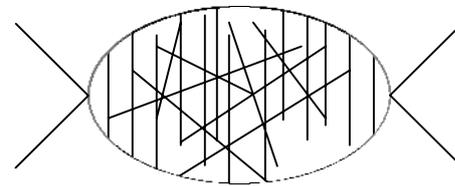
(a) Esquema del modelo



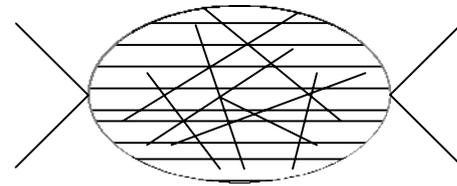
(1) Entallas en un material no orientado



(2) Entallas perpendiculares a la orientación de las fibras



(3) Entallas paralelas a la orientación de las fibras



(b) Longitud efectiva de fibra (L_f)

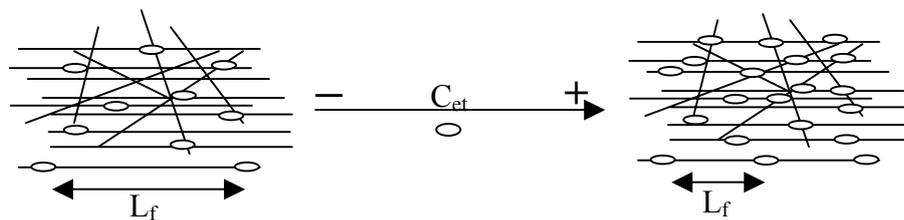


Fig. 4.16. Modelo de piel reforzada con fibras:

(a) Esquema del modelo, mostrando en detalle la zona de proceso en los tres casos previstos:

(1) En ausencia de orientación (las fibras estarían dispuestas aleatoriamente).

(2) En una probeta con las entallas ubicadas perpendicularmente a la orientación de las fibras (ensayos en MD)

(3) En una probeta con las entallas ubicadas paralelamente a la orientación de las fibras (ensayos en TD)

(b) Influencia del contenido de etileno en la longitud efectiva de las fibras (L_f).

Según el modelo, el comportamiento que cabría esperar de las placas ensayadas en MD y en TD sería el siguiente:

- Cuando aumenta la orientación (en MD), la tenacidad de las placas ensayadas en MD aumenta y disminuye en las ensayadas en TD.
- Cuando aumenta el contenido de etileno, la tenacidad disminuye en las placas tanto en MD como en TD.

Según este modelo, la tenacidad de las placas ensayadas en MD debería disminuir al aumentar C_e , por dos motivos. Descenso de la orientación y aumento de la fase de polietileno. Los resultados de la Fig. 4.15 (a) serían coherentes con estas tendencias. Para las placas ensayadas en TD, el modelo no es capaz de predecir una tendencia, ya que el descenso de la orientación debería producir un aumento de la tenacidad, pero el aumento del contenido de etileno provocaría un descenso de ésta.

Cuando se comparan los resultados de fractura en TD, al aumentar el contenido de etileno. En la Fig. 4.15 (b) se aprecia que los valores de trabajo esencial de fractura aumentan al pasar de C1 a C2, pero no se mantiene al pasar de C2 a C3. La acción combinada del descenso de orientación y aumento de bloques de etileno explica la aparición del máximo de w_e para el material C2.

En la Fig. 4.15 se aprecia que el término plástico (βw_p) tiende a disminuir conforme aumenta el contenido de etileno, tanto en los ensayos realizados en MD como en TD. En el modelo propuesto de piel reforzada con fibras, la longitud efectiva de las fibras también intervendría en la mayor o menor energía absorbida por deformación plástica, evitando que ésta se desarrolle completamente y provocando un descenso del término βw_p .

Influencia del espesor

En la Fig. 4.17 se presentan los mismos valores de w_e y βw_p que en la Fig. 4.15, agrupados por materiales, para evaluar la influencia del espesor en los parámetros de fractura.

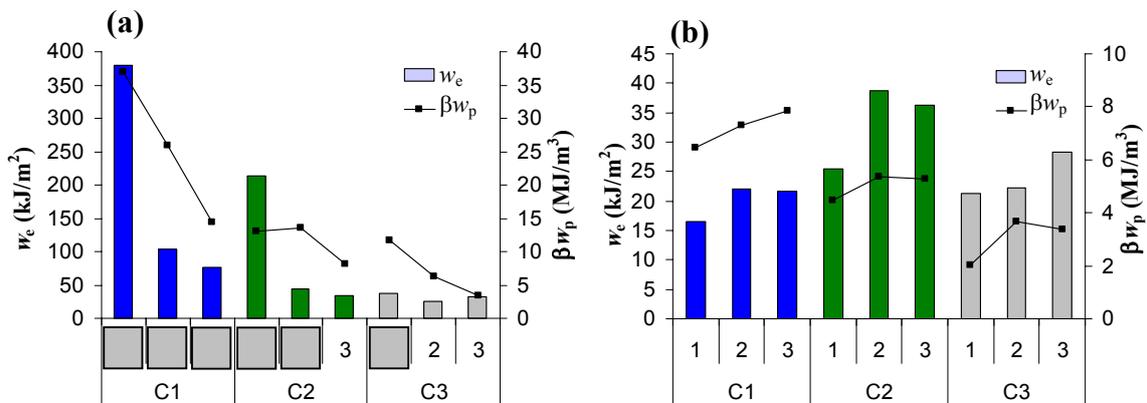


Fig. 4.17 Variación de w_e y βw_p en las placas no recocidas en función del espesor y del material: (a) ensayadas en MD, (b) ensayadas en TD. En fondo gris se señalan los espesores que presentan tipos de fractura con enromamiento o estricción.

En MD, (Fig. 4.17-a), la evolución de los parámetros de fractura con el espesor también se puede explicar con el modelo de piel reforzada con fibras de la Fig. 4.16. Conforme aumenta el espesor, los niveles de orientación disminuyen, como se dedujo de la caracterización morfológica y estructural. Esto conllevaría un descenso de w_e y βw_p en MD y un aumento de estos parámetros en TD.

Sin embargo, hay que considerar otro aspecto y es que el aumento del espesor implica un aumento de la triaxialidad en el estado de tensiones, lo que añade una reducción del carácter dúctil en el comportamiento a fractura [75, 165]. Este fenómeno es apreciable en los valores de D_L y en la serie de micrografías que se presentan en la Fig. 4.18.

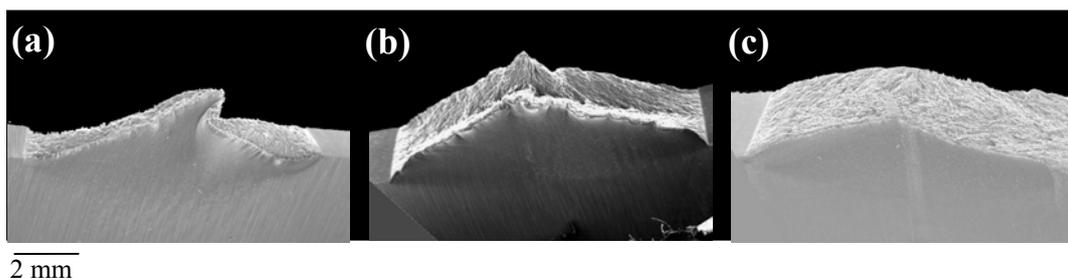


Fig. 4.18 Micrografías MEB mostrando el efecto del espesor en la fractura C3 IM NR MD ($l \approx 10$ mm): (a) $t = 1$ mm (b) $t = 2$ mm (c) $t = 3$ mm.

Al combinar el efecto de la orientación y del estado tensional, el resultado que se esperaría obtener en MD es que los valores de w_e y βw_p disminuyeran conforme aumenta el espesor, como así ocurre (Fig. 4.17-a). La evolución de estos parámetros en TD, sin embargo, no es la misma. Al aumentar el espesor, el descenso de la orientación debería producir un aumento de los parámetros de fractura, mientras que el estado tensional debería producir un descenso de éstos. El resultado observado, tanto en el término esencial como en el término plástico, es que se produce un aumento de los parámetros de fractura al pasar de placas de 1 mm (más orientadas) a 2mm (con menos orientación). En las placas de 3 mm se encuentran valores de w_e y βw_p que, en ocasiones, son algo inferiores a los de las placas de 2 mm (Fig. 4.15-b), atribuyendo este descenso al mayor efecto del estado tensional.

Influencia del recocido

El proceso de recocido conlleva un descenso de los niveles de ductilidad en todos los casos, destacando que aumentan el número de tipos de fractura post-cedencia. Este descenso de la ductilidad se atribuye al aumento de la fase cristalina durante la cristalización secundaria, que provoca un aumento de la rigidez del material y también un descenso de la densidad de moléculas de enlace entre los dominios cristalinos. Esta disminución de las moléculas de enlace que transfieren las tensiones entre las lamelas cristalinas es la que provoca el descenso de ductilidad de los materiales recocidos.

En MD es difícil evaluar la influencia del recocido en los parámetros de fractura, ya que en los no recocidos sólo tres casos eran analizables por EWF. De estos tres casos, el término esencial (w_e) no presenta diferencias notables, encontrando que en el valor del término plástico sí se da una ligera reducción tras el recocido.

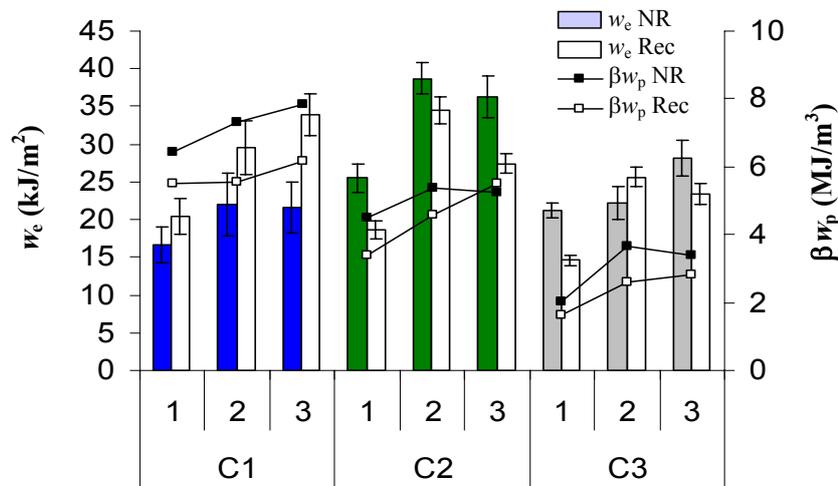


Fig. 4.19 Influencia del recocido en los valores de w_e y βw_p en TD.

En TD se encuentran más casos analizables; la Fig. 4.19 muestra los parámetros de fractura que se han obtenido antes y después del recocido. La evolución del término plástico se puede interpretar con el descenso de ductilidad de la fractura, encontrando menores valores de βw_p tras el recocido. La evolución del término esencial tras el recocido es diferente para las placas de material C1, en las que aumenta w_e y los materiales C2 y C3 en los que w_e tiende a disminuir.

La tenacidad en los materiales semicristalinos es una propiedad que está influenciada por la fracción de fase cristalina como se indica en el esquema de la Fig. 4.20. Por un lado, las lamelas cristalinas son más rígidas y más duras que la fase amorfa y un aumento de la cristalinidad debería aumentar la tenacidad. Pero por otro lado, la densidad de moléculas de enlace es proporcional a la fracción de fase no cristalina, por lo que al aumentar la cristalinidad desciende el número de cadenas capaces de transferir las tensiones entre los dominios cristalinos, provocando que se produzca una rotura prematura entre éstos. Por esta razón es difícil predecir el comportamiento a fractura de un material tras el proceso de recocido (modificando el porcentaje de cristalinidad), encontrando que en unos casos la tenacidad aumenta y en otros disminuye.

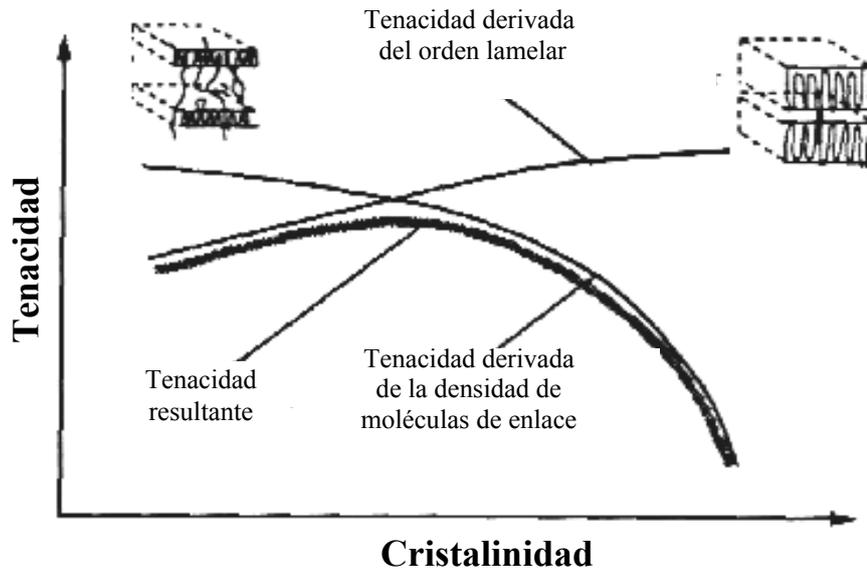


Fig. 4.20 Esquema mostrando la influencia del grado de cristalinidad en la tenacidad de un material semicristalino (tomada de [150].)

En las placas, las variaciones que se producen en los parámetros de fractura tras el recocido son relativamente pequeñas con relación al error experimental. Cabe destacar que las observaciones realizadas sobre la influencia del contenido de etileno y espesor también se cumplen en el caso de las placas recocidas, reforzando las evidencias experimentales en las que se basa la interpretación del comportamiento a fractura de las placas.

4.1.3. Conclusiones del moldeo por inyección

El proceso de inyección genera una estructura de tipo piel núcleo, con una piel orientada en MD, cuyo nivel de orientación es mayor conforme el espesor del molde es menor. Esta piel orientada se produce por la alta velocidad de cizalla y el enfriamiento rápido en el molde. El espesor de esta piel, para una misma geometría de molde, depende fundamentalmente de las propiedades reológicas y térmicas de los materiales.

La piel orientada se puede describir con el modelo shish-kebab de Keller y Machin [197]. El grado de orientación de esta piel se ve afectado por los mismos factores que controlan su espesor: velocidad de cizalla y de enfriamiento, por parte del proceso y

viscosidad y temperatura de cristalización por parte del material. Conforme aumenta el C_{et} en los EPBC se encuentra una disminución del grado de orientación.

El proceso de recocido afecta a la piel y al núcleo, provocando un aumento de los índices de cristalinidad y de los espesores de los cristales. Este recocido no destruye las morfologías de la piel y núcleo, encontrando que después de este proceso los índices de orientación aumentan levemente.

Las propiedades mecánicas de las placas inyectadas están influenciadas por la estructura piel-núcleo, encontrando en las placas más orientadas mejores propiedades en MD que en TD. Las propiedades mecánicas de las placas más gruesas no son tan sensibles a la orientación, mostrando valores similares en MD y en TD. A partir de un modelo de tres muelles en paralelo para simular el comportamiento mecánico de las placas, se dedujo que las propiedades mecánicas de la piel son las más determinantes a la hora de marcar las diferencias entre MD y TD.

Las propiedades a fractura de las placas dependen principalmente de cuatro factores:

- La orientación de la piel, fruto de la morfología inducida. Las placas son más resistentes a la fractura si la grieta se propaga de forma transversal a la orientación del flujo de fundido (MD).
- El contenido de etileno que obstaculiza la fluencia de la matriz de PP, resultando en una disminución de la energía absorbida durante la fractura.
- El espesor de las placas, que afecta directamente al estado de tensiones, y que tiende a disminuir los parámetros de fractura conforme se pasa de tensión plana a deformación plana.
- El porcentaje de fase cristalina, que determina el grado de rigidez de la matriz y el número de moléculas de enlace.

La combinación de estos factores es la que explica las tendencias observadas en los parámetros de fractura de las placas.

4.2. Moldeo por extrusión

Se prepararon láminas de 100 mm de ancho y 0.5 y 1mm de espesor nominal con los cuatro materiales siguiendo el procedimiento de extrusión-calandra que se describió en el capítulo 3. Al igual que en el caso de las placas inyectadas, además del espesor y C_{et} se evaluó la influencia del tratamiento de recocido en las mismas condiciones (130°C, 2:30 horas). A continuación se presentan y se discuten los resultados de la caracterización morfológica y estructural, así como de la evaluación del comportamiento mecánico y a fractura en las direcciones MD y TD.

4.2.1. Caracterización morfológica y estructural

Las láminas extruidas fueron analizadas con las mismas técnicas que las placas inyectadas (MLP, DSC y WAXS) para obtener una descripción de su estructura y morfología.

Microscopía de luz polarizada

Se obtuvieron cortes microtómicos de la zona central de las láminas y se procedió a su observación mediante MLP. En la Fig. 4.21 se muestra la serie de micrografías obtenidas, en la que se puede observar que existen diferencias entre la superficie y la zona central de las láminas. Donde mejor se aprecian estas diferencias es en la micrografía de la lámina de H0 de 1mm de espesor, al ser el corte lo bastante ancho para que no se produzca un rizamiento del mismo y no existir interferencias ópticas debidas a la presencia de la fase etilénica. En la Fig. 4.22 se puede ver ampliada esta micrografía donde se identifica la estructura esferulítica de la muestra. En esta figura se aprecia que las esferulitas de la superficie son de menor tamaño que las de la zona central, posiblemente a causa de la mayor velocidad de enfriamiento [50].

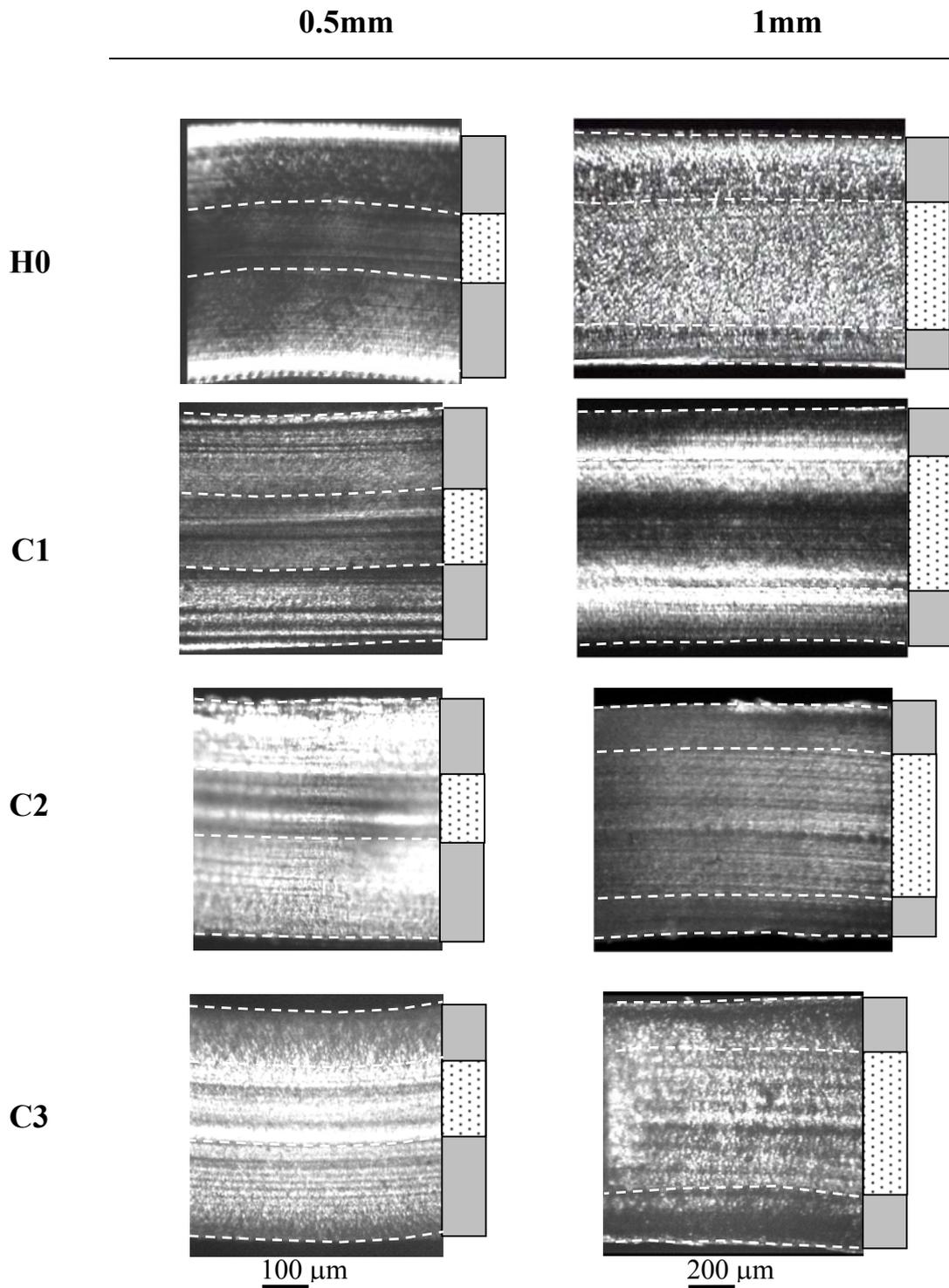
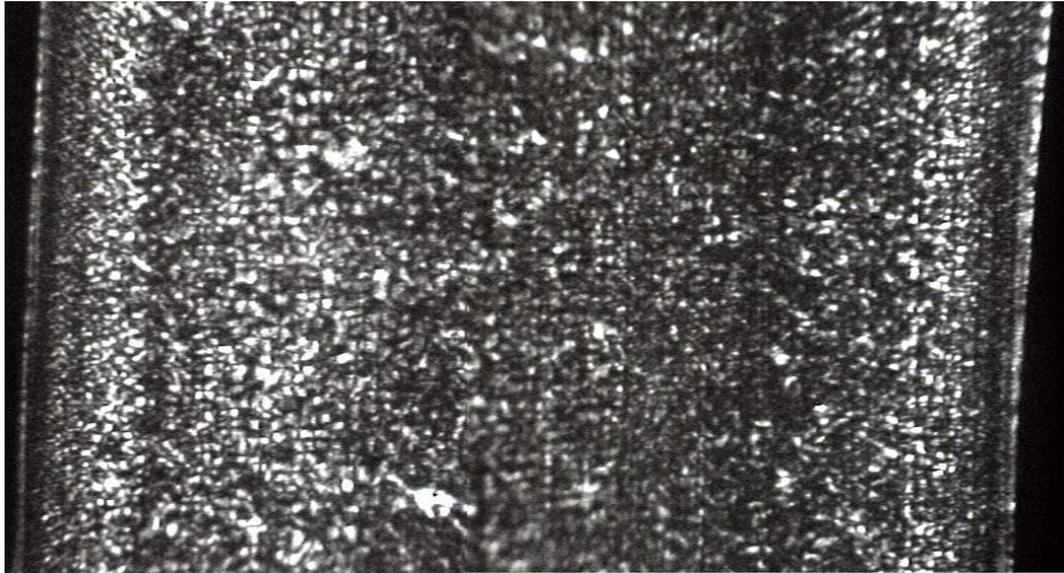


Fig. 4.21. Micrografías de la zona central de las láminas (EC-Rec) obtenidas a 80 y 40 aumentos. Para mayor claridad, se han marcado con líneas blancas punteadas los bordes de la zona de la piel y a la derecha de cada micrografía se ha representado la zona de piel (■) y núcleo (□)



100 μm

Fig. 4.22 Micrografía de la zona central del H0 1mm EC-Rec, apreciándose las diferencias en el tamaño esferulítico de la piel y del núcleo.

Esta morfología variable que se distingue entre las zonas centrales y exteriores, se puede asimilar a una estructura de tipo piel-núcleo, si bien no es fácil definir una frontera clara como en el caso de las placas inyectadas. En las láminas de 0,5 mm es más fácil distinguir las diferencias entre las zonas externas y centrales, si bien la calidad de las micrografías se ha visto empobrecida por el rizamiento de los cortes que no permite un enfoque adecuado.

No obstante, y a pesar de las limitaciones y subjetividad de la medida, se ha estimado el espesor promedio de la piel y núcleo a partir de las micrografías de la Fig. 4.21, resumiendo los valores de fracción de piel (f_p) en la tabla 4.7. Se constató que el tratamiento térmico no producía ninguna alteración notable en el aspecto de las micrografías observadas por MLP, por lo que se consideraron iguales los valores de f_p determinados para las láminas, recocidas y no recocidas.

Tabla 4.7 Valores de fracción de piel en las láminas extruidas.

	espesor	f_p
H0	0.5 mm	0.71
	1 mm	0.45
C1	0.5 mm	0.60
	1 mm	0.43
C2	0.5 mm	0.72
	1 mm	0.40
C3	0.5 mm	0.67
	1 mm	0.43

De estos valores se puede deducir que la fracción de piel no es muy sensible al contenido de etileno, ya que es prácticamente el mismo para los diferentes materiales cuando el espesor no varía. Las láminas de 0.5 mm de espesor presentan un valor de f_p en torno a 0.7 mientras que las de 1 mm están alrededor de 0.4. Estos valores indicarían que la fracción de piel depende únicamente de las condiciones de enfriamiento, que fueron las mismas para cada espesor. El hecho de que en las micrografías de la Fig. 4.21 se pueda apreciar una cierta asimetría en los espesores de piel refuerza este razonamiento, ya que el enfriamiento es más rápido por el lado de la lámina que está en contacto con el primer rodillo de la calandra, que por el otro.

Calorimetría diferencial de barrido

De todas las láminas se obtuvieron muestras de las zona central, en las cuales estaban presentes tanto la zona de la piel como la del núcleo. El comportamiento a fusión de estas muestras se analizó por DSC, registrando los correspondientes termogramas, que se muestran en la Fig. 4.23. En esta figura se puede apreciar que las láminas de 1 mm de espesor presentan picos de fusión más bajos y anchos que las de 0.5 mm de espesor, lo que evidencia diferencias morfológicas en función del espesor. También destaca en los termogramas de las láminas C2-1mm y C3-1mm la presencia de un pico hacia los 150°C

que se puede atribuir a la presencia de β -PP, que no aparece en las respectivas láminas de 0.5 mm.

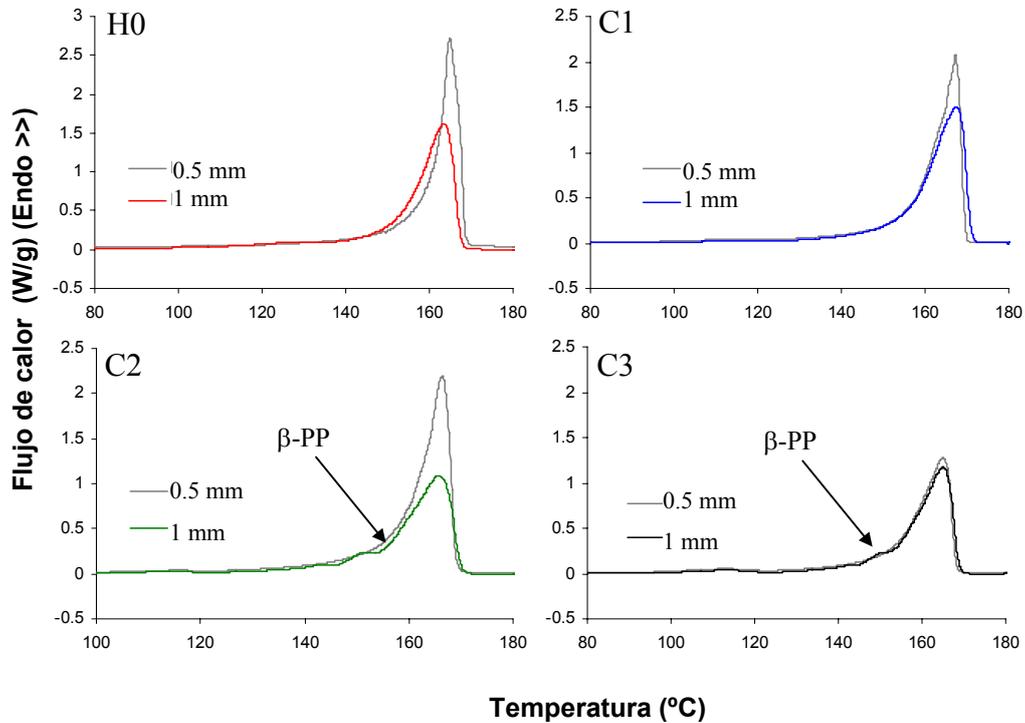


Fig. 4.23 Termogramas de las láminas extruidas sin recocer de los cuatro materiales.

Tras el proceso de recocido se observó, en todos los termogramas, la aparición de un hombro endotérmico en torno a los 110-130°C. Esta señal puede ser interpretada de dos maneras:

- Por la fusión del PP procedente de una transformación de fase esméctica (sm-PP) en α -PP, cuya señal aparecería en torno a la temperatura de recocido [53].
- Por la fusión de bloques de polietileno cristalinos en los EPBC, cuyo punto de fusión se encontraría en torno a los 120°C.

En la Fig. 4.24 se muestran a modo de ejemplo los termogramas de dos láminas de 0.5 mm de espesor antes y después del recocido. En el termograma correspondiente al H0, en la Fig. 4.24, puesto que no hay fase etilénica, el hombro se atribuye a la señal de la

transformación de sm-PP en α -PP. Comparando estos termogramas con los correspondientes a la lámina de C3 (Fig. 4.24-b), se puede distinguir la contribución a la señal endotérmica de la fusión de los bloques de polietileno y de la fusión del PP procedente de la transformación de fase sm-PP \rightarrow α -PP.

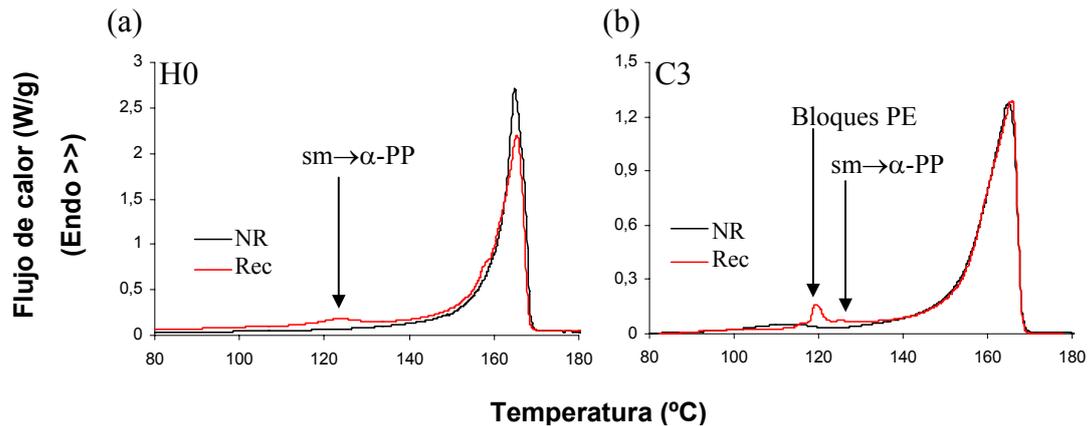


Fig. 4.24 Termogramas correspondientes a láminas de 0.5mm de espesor antes y después del recocido para los materiales H0 (a) y C3 (b).

A partir de los termogramas de las láminas se obtuvieron los parámetros térmicos característicos (T_{onset} , T_f , χ_d y ΔH_f) que se presentan en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Parámetros característicos de la fusión de las láminas extruidas obtenidos a partir de los termogramas.

		No Recocido				Recocido			
		T_{onset}	T_f	χ_d	ΔH_f (J/g)	T_{onset}	T_f	χ_d	ΔH_f (J/g)
H0	0.5mm	161.3	164.9	0.85	126	160.0	165.5	0.90	133
	1mm	152.5	163.5	0.81	121	152.1	164.7	0.95	140
C1	0.5mm	161.2	167.3	0.74	116	163.5	167.3	0.89	139
	1mm	155.7	167.5	0.68	107	157.6	167.5	0.76	119
C2	0.5mm	161.1	166.4	0.61	97	159.8	165.9	0.68	109
	1mm	152.0	165.0	0.59	95	154.7	165.8	0.67	107
C3	0.5mm	156.5	165.1	0.56	92	156.5	165.9	0.60	99
	1mm	153.7	165.1	0.51	85	152.3	164.6	0.57	94

Las diferencias que se apreciaron anteriormente en la forma de los termogramas según el espesor (Fig. 4.23), se han traducido en mayores valores T_{onset} y χ_d para las láminas de 0.5mm que para las de 1mm. Los valores de T_f , sin embargo, no varían con el espesor.

El enfriamiento en las láminas de 1mm es, en teoría, más lento que en las de 0.5mm, a causa de su mayor espesor. Por esta razón, cabría esperar que los valores de χ_d y T_f correspondientes a las láminas de 1mm fueran superiores a las de 0.5mm. Puesto que los valores obtenidos no muestran esta tendencia, se puede deducir que la velocidad de enfriamiento no ha sido el parámetro determinante en las diferencias morfológicas entre las láminas delgadas y gruesas. Estas diferencias se pueden atribuir más bien a la diferente fracción de piel que presentan las láminas de 0.5mm y 1mm de espesor y a las características de esta piel.

Las láminas de 0.5 mm de espesor están sometidas a mayores tensiones de cizalla cuando pasan por la boquilla de extrusión que las de 1mm debido a la menor apertura de labios de la boquilla. Esta mayor tensión de cizalla puede inducir la cristalización del fundido a temperaturas superiores, como se vio en las placas inyectadas, provocando un aumento del porcentaje de cristalinidad y de los espesores lamelares que se esperarían obtener a partir de las velocidades de enfriamiento.

Por lo que respecta al recocido, éste afectó principalmente a los valores de χ_d , indicando que se dan fenómenos de cristalización secundaria. Los picos en las láminas de C2 y C3 de 1mm de espesor, que se atribuyeron a la presencia de β -PP, se han mantenido después del recocido. Este hecho apoya la hipótesis de que se trata de β -PP, ya que esta fase es estable en las condiciones de recocido, como se vio con las placas inyectadas.

Difracción de Rayos X a grandes ángulos

Se analizó la superficie de las láminas, mediante WAXS, obteniendo difractogramas para cada material y espesor, tanto recocidos como no recocidos. Empleando los métodos de análisis descritos en el capítulo 3, se obtuvieron los parámetros característicos de cada espectro, los cuales se resumen en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Parámetros estructurales determinados por WAXS en láminas extruidas

		No Recocido							
		χ_c	A_{110}	D_{110} (Å)	A_{130}	D_{130} (Å)	D_{040} (Å)	C_α	β^*_{300}
H0	0.5mm	0.550	0.673	184	0.496	136	185	0.490	0.000
	1mm	0.491	0.558	147	0.327	137	176	0.406	0.000
C1	0.5mm	0.496	0.666	187	0.543	146	186	0.469	0.012
	1mm	0.433	0.559	140	0.416	122	149	0.491	0.011
C2	0.5mm	0.493	0.593	190	0.483	145	190	0.546	0.000
	1mm	0.437	0.488	152	0.358	109	171	0.666	0.047
C3	0.5mm	0.435	0.589	183	0.432	146	194	0.498	0.000
	1mm	0.390	0.505	166	0.316	111	171	0.517	0.059
		Recocido							
		χ_c	A_{110}	D_{110} (Å)	A_{130}	D_{130} (Å)	D_{040} (Å)	C_α	β^*_{300}
H0	0.5mm	0.633	0.765	193	0.577	140	195	0.397	0.000
	1mm	0.616	0.554	173	0.383	145	190	0.406	0.007
C1	0.5mm	0.539	0.658	231	0.641	168	199	0.346	0.012
	1mm	0.537	0.603	171	0.407	138	168	0.414	0.008
C2	0.5mm	0.496	0.607	204	0.540	160	200	0.496	0.000
	1mm	0.449	0.518	174	0.318	123	173	0.617	0.051
C3	0.5mm	0.509	0.602	204	0.490	160	203	0.453	0.000
	1mm	0.439	0.528	173	0.352	119	177	0.504	0.036

De estos resultados cabe destacar que aparece fase β en las muestras de C2 y C3 de 1mm de espesor con un contenido estimado en torno al 5%, confirmando las hipótesis planteadas a partir de los termogramas (DSC).

También es interesante analizar la evolución de los diferentes parámetros con el recocido, encontrando que los índices de cristalinidad (χ_c), espesor lamelar (D_{hkl}) tienden a aumentar, como se puede ver en la Tabla 4.9. Las tendencias encontradas en los índices de orientación con el recocido se presentan en la Fig. 4.25:

- Los valores de los índices de orientación A_{110} (al igual que el A_{130}) aumentan ligeramente
- El índice de orientación epitaxial C_α tiende a disminuir

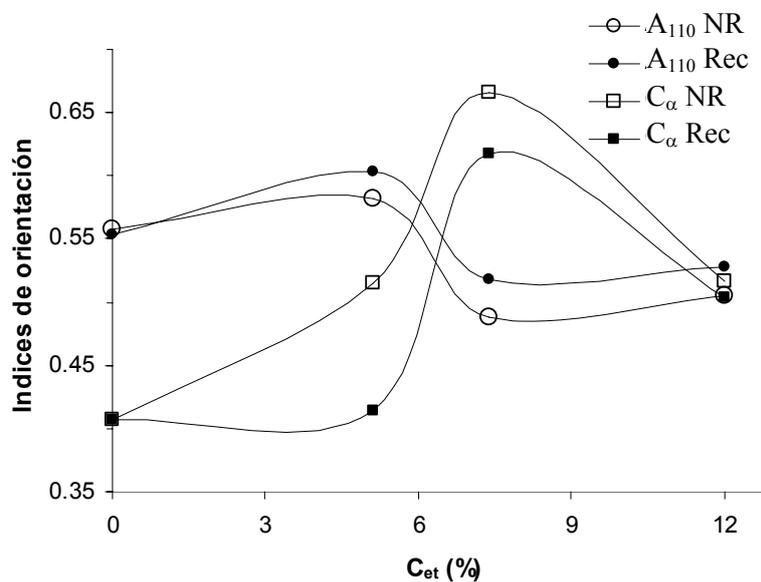


Fig. 4.25 Índices de orientación de las láminas de 1mm de espesor antes (puntos vacíos) y después del recocido (puntos rellenos) .

Estas observaciones indican que las estructuras cristalinas presentes en la piel de las láminas extruidas está parcialmente orientadas en la dirección del flujo de fundido. Tras el recocido ocurre un proceso de cristalización secundaria, como se vio en los ensayos de DSC, en el que la fase amorfa se incorpora de forma preferencial en la piel a las estructuras orientadas en MD, reflejándose en el aumento de los índices A_{110} y A_{130} . Como aumenta de forma preferencial la fracción de cristales orientados en MD, se observa una reducción del índice de orientación epitaxial (C_α).

Influencia del espesor y contenido de etileno en la estructura y morfología.

En la Fig. 4.26 se muestran los valores de los índices de cristalinidad obtenidos en las láminas no recocidas por DSC y WAXS. A diferencia de lo que ocurría en el caso de las láminas inyectadas, los valores de los índices de cristalinidad obtenidos por las distintas técnicas muestran una coherencia, con variaciones inferiores a un 10% de porcentaje de cristalinidad, que pueden ser atribuibles a las aproximaciones realizadas en el cálculo de estos índices. De estos resultados se puede deducir que las láminas de 0.5 mm de espesor desarrollan un nivel de cristalinidad superior al de las de 1 mm.

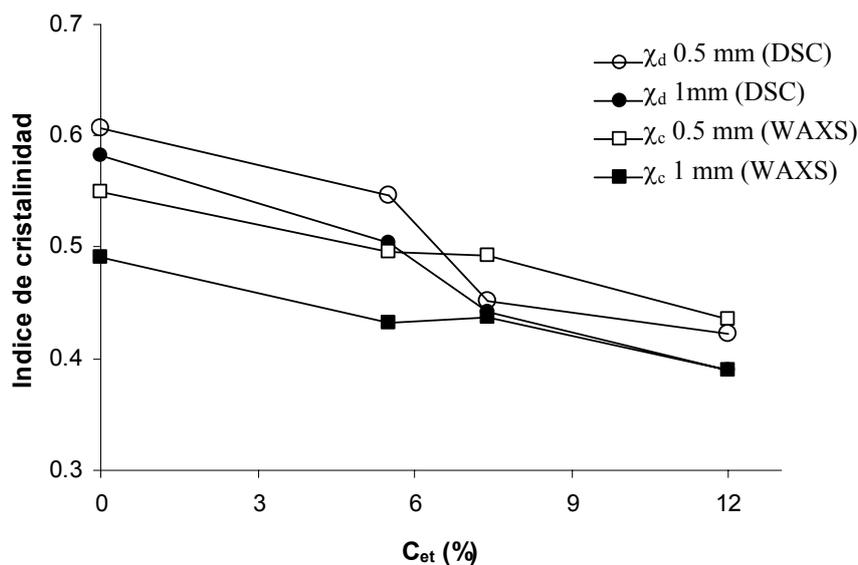


Fig. 4.26. Índices de cristalinidad calculados por DSC (χ_d) y WAXS (χ_c) para las láminas de 0.5 mm (puntos vacíos) y 1 mm (puntos llenos) de espesor (EC-NR).

En la Fig. 4.26 también se puede ver la evolución del grado de cristalinidad de las láminas en función del contenido de etileno. Se observa que, aunque los índices de cristalinidad obtenidos por DSC y WAXS no proporcionen los mismos valores absolutos, ambos disminuyen conforme aumenta C_{et}. Este descenso de la cristalinidad se atribuye a la presencia del copolímero que, aunque sea en bloque, introduce desorden y defectos en las cadenas del polipropileno.

Al analizar cómo afecta el espesor a los índices de orientación y los espesores cristalinos obtenidos por la difracción de rayos X, se observa que:

- Los valores de los índices de orientación A_{110} (Fig. 4.27) y A_{130} (Tabla 4.9) son mayores en las láminas de 0.5mm que en las de 1mm.
- Los índices de orientación epitaxial C_α son mayores en las láminas de 1mm que en las de 0.5 mm(Tabla 4.9).
- Los valores de espesor cristalino (D_{hkl}) son mayores para las láminas de 0.5mm que para las de 1mm (Tabla 4.9).

Estos resultados indican que las láminas más delgadas presentan una orientación preferencial en MD más acusada que las de 1mm de espesor. Si se comparan estos resultados con los obtenidos por inyección, las láminas de 0,5mm tendrían una orientación intermedia entre las placas de 2 y 3 mm de espesor; las láminas de 1mm de espesor estarían menos orientadas que las placas inyectadas de 3mm. Esto indica que el proceso de extrusión ha introducido mucha menos orientación que el de inyección.

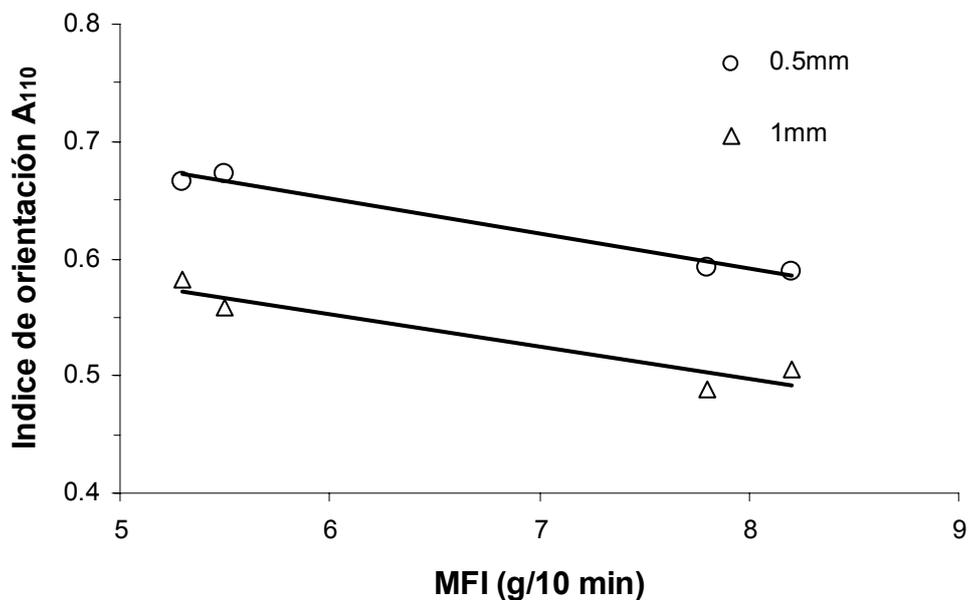


Fig. 4. 27 Representación de los índices de orientación A_{110} obtenidos en las láminas no recocidas de 0.5 y 1 mm de espesor en función del MFI.

Al igual que ocurría con las placas inyectadas, la evolución del índice A_{110} que muestran las láminas (del mismo espesor) está más influenciada por la reología del fundido que por el porcentaje de etileno para los distintos copolímeros,. En la Fig. 4. 25 se vio que los valores de A_{110} no guardaban ninguna relación aparente con C_{et} , mientras que en la Fig. 4.27 se aprecia que éstos descienden conforme aumenta el índice de fluidez respectivo.

Como resumen de la caracterización morfológica y estructural de las láminas, se puede concluir que la MLP no muestra una clara estructura piel-núcleo como en el caso de las placas inyectadas, descartándose que la piel esté constituida por estructuras tipo shish-kebab. No obstante, los resultados obtenidos por WAXS indican que las láminas extruidas sí presentan una orientación preferencial paralela al flujo de fundido.

Los niveles de cizalla que sufren los materiales en la boquilla de extrusión pueden explicar las variaciones de la orientación uniaxial con el espesor y contenido de etileno, ya que:

- Las láminas más delgadas, con una mayor tensión de cizalla durante el proceso, presentaron índices de cristalinidad e índices de orientación más altos.
- Conforme aumenta la viscosidad del fundido (disminuye el MFI), los índices de orientación A_{110} y A_{130} aumentan.

Las láminas de 1mm de espesor, a pesar de presentar niveles de orientación bajos, no se pueden considerar isotrópicas bajo un punto de vista morfológico, ya que presentan altos valores en el índice de orientación epitaxial. Además, la presencia de β -PP en las láminas de C2 y C3 de 1mm de espesor (que son las que presentan los menores índices de A_{110} y χ_c) indica que las láminas han sufrido unas condiciones de enfriamiento en cizalla.

4.2.2. Caracterización mecánica y a fractura

Las propiedades mecánicas y a fractura de las placas se evaluaron mediante ensayos a tracción y trabajo esencial de fractura (EWF) en tensión uniaxial a una velocidad de separación de mordazas de 2mm/min y temperatura ambiente.

Caracterización mecánica

De los ensayos de las láminas a tracción, se obtuvieron las curvas de tensión vs. deformación (σ - ϵ) tanto en la dirección paralela al flujo de fundido (MD) como en la transversal al mismo (TD). En la figura 4.28 se muestran, a modo de ejemplo, las gráficas σ - ϵ correspondientes a las láminas de 0.5 mm y 1 mm de espesor.

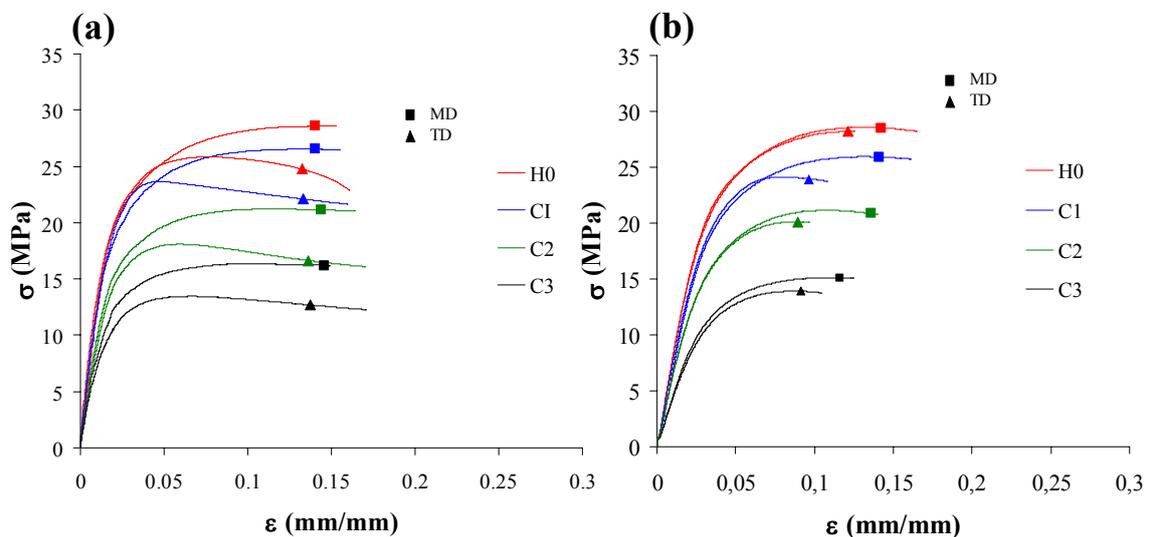


Fig. 4.28 Curvas de tensión vs. deformación obtenidas para las láminas extruidas de 0.5 mm (a) y 1mm (b) de espesor.

En la Fig. 4.28 se pueden apreciar diferencias en el comportamiento mecánico en función de la dirección del ensayo, espesor y contenido de etileno de los materiales.

De las curvas σ - ε se obtuvieron como parámetros característicos el módulo de elasticidad (E) y la tensión a cedencia (σ_y). Estos valores, calculados para las probetas no recocidas y recocidas, se indican en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Valores de las propiedades mecánicas obtenidos para las láminas extruidas

			No Recocido		Recocido	
			E (GPa)	σ_y (MPa)	E (GPa)	σ_y (MPa)
H0	0.5mm	MD	1.34±0.07	25.6±0.1	2.16±0.15	35.5±0.03
		TD	1.11±0.07	22.8±0.1	1.92±0.03	34.0±0.5
	1mm	MD	1.76±0.02	29.7±0.3	1.93±0.04	35.6±0.3
		TD	1.66±0.09	28.7±0.3	1.52±0.04	35.3±0.2
C1	0.5mm	MD	1.16±0.05	25.0±0.1	1.53±0.15	33.3±0.5
		TD	1.16±0.03	21.1±0.1	1.65±0.03	26.2±0.4
	1mm	MD	1.31±0.07	25.7±0.5	1.27±0.04	27.8±0.3
		TD	1.38±0.10	23.5±0.6	1.25±0.05	25.1±0.8
C2	0.5mm	MD	1.06±0.09	20.4±0.1	1.39±0.09	26.0±0.7
		TD	0.87±0.09	17.1±0.1	1.23±0.09	20.4±0.4
	1mm	MD	1.07±0.10	19.9±0.3	0.91±0.02	20.0±0.6
		TD	1.19±0.05	19.7±0.4	0.91±0.04	19.8±0.3
C3	0.5mm	MD	0.89±0.03	16.2±0.1	1.15±0.07	19.5±0.1
		TD	0.76±0.09	13.4±0.1	1.15±0.08	16.8±0.5
	1mm	MD	0.92±0.09	16.0±0.2	0.75±0.03	15.4±0.4
		TD	0.83±0.10	15.1±0.3	0.71±0.03	14.9±0.5

A partir de los valores de σ_y y E obtenidos, se puede evaluar cómo afecta al comportamiento mecánico la dirección del ensayo, el espesor, el contenido de etileno y el tratamiento de recocido.

Como se aprecia en las curvas σ - ϵ , de la Fig. 4.28, las propiedades mecánicas de las láminas dependen de la dirección del ensayo, indicando que las láminas presentan una orientación preferencial. Esta anisotropía en el comportamiento mecánico es mayor para las láminas de 0.5 mm que para las de 1mm. Para las primeras (Fig. 4.29-a), las propiedades en MD son netamente superiores a las de TD, con variaciones en torno al 20%. Sin embargo, cuando se comparan las láminas de 1mm (Fig. 4.29-b), estas diferencias son inferiores al 10%, indicando que las láminas de 1 mm están menos orientadas que las de 0.5mm. Los resultados de la caracterización mecánica corroboran, de esta manera las conclusiones obtenidas por la caracterización morfológica y estructural.

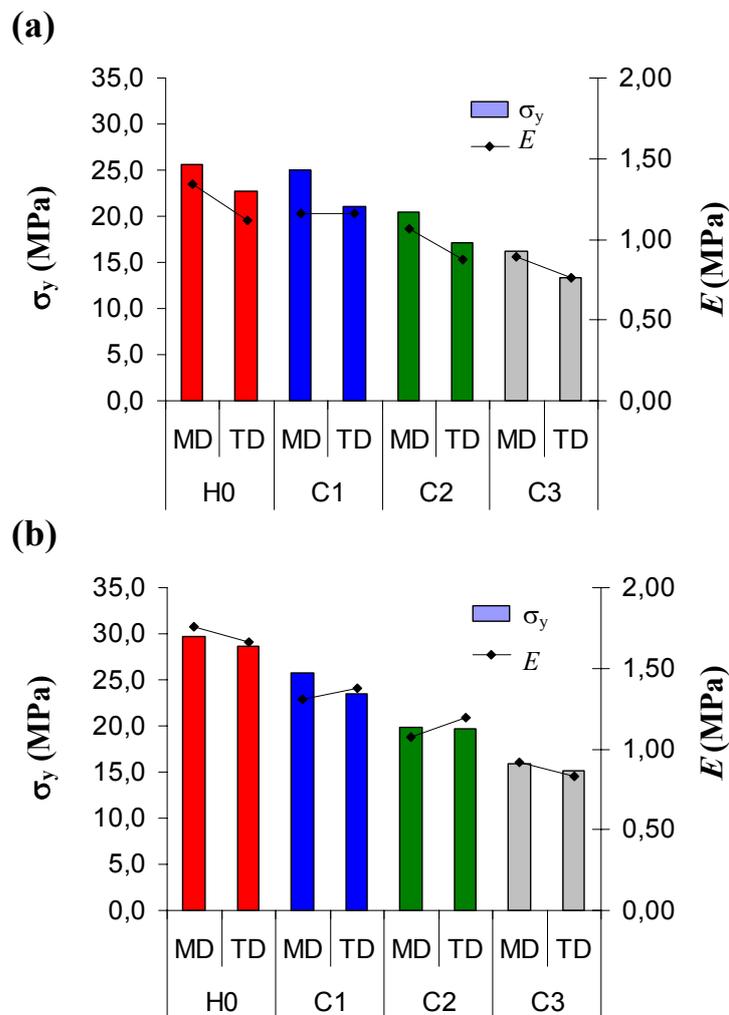


Fig. 4.29 Valores de σ_y y E obtenidos para las láminas no recocidas. (a) $t = 0.5$ mm (b) $t = 1$ mm.

Comparando la Fig. 4.29(a) y la 4.29 (b) se puede observar la influencia que tiene el aumento del espesor y del contenido de etileno en las propiedades mecánicas. En la dirección de MD, las láminas de 0.5 y las de 1mm presentan básicamente los mismos valores, a excepción del H0, cuyos valores de E y σ_y aumentaron al pasar de 0.5 a 1mm. En TD, sin embargo, los valores de E y σ_y aumentan en todos los materiales al pasar de 0.5 a 1mm, mostrando valores similares a los de las probetas de 1mm ensayadas en MD.

Por otro lado, conforme aumenta el contenido de etileno, se produce una disminución de las propiedades mecánicas. Esta tendencia se mantiene tanto para las láminas evaluadas en MD como en TD, con o sin tratamiento de recocido. Al igual que pasaba con las placas inyectadas, este comportamiento se atribuye a la presencia de la fase etilénica, ya que es menos rígida y además provoca un descenso en los porcentajes de cristalinidad que se desarrollan en la láminas.

El tratamiento de recocido provocó en las propiedades de las láminas un efecto distinto según el espesor. Tras el tratamiento térmico, los parámetros obtenidos para las láminas de 0.5 mm son superiores, tanto en la dirección MD como en TD. Sin embargo, las láminas de 1mm no sufrieron un aumento significativo de las propiedades mecánicas, a excepción del material H0 que sí aumentó su rigidez tras el tratamiento térmico.

Influencia de la fracción de piel en el comportamiento mecánico

Cuando se aplicó el modelo de tres resortes en paralelo para determinar las propiedades de la piel y del núcleo por separado, tal y como se hizo para las placas inyectadas, se encontró que los valores en MD de módulo de piel y núcleo no mostraron grandes diferencias. Sin embargo, en TD, los resultados de aplicar este modelo dieron resultados poco coherentes, poniendo en duda la aplicabilidad del modelo.

La razón más posible por la que no se pueda aplicar este modelo es por la poca orientación de la piel de las láminas de 1mm de espesor. Si las propiedades de la piel en

las láminas dependen del espesor de éstas, no se cumplen las hipótesis iniciales del modelo, que asume que las láminas son estructuras cuyo comportamiento mecánico varía únicamente según las proporciones de piel y de núcleo.

Caracterización a Fractura

La caracterización a fractura se llevó a cabo utilizando el método del trabajo esencial de fractura, como ya se hiciera en las placas obtenidas en moldeo por inyección. Se ensayaron probetas con longitudes de ligamento (ℓ) comprendidas entre 5 y 20 mm, tanto en la dirección paralela al flujo de fundido como en la perpendicular al mismo. La Fig. 4.30 resume el proceso de determinación de los parámetros de fractura, w_e y βw_p para el material C2-NR con los dos espesores.

El comportamiento a fractura del H0 en TD, al igual que en el moldeo por inyección, no permite que sea analizado por la técnica del EWF ya que presenta tipos de fractura “frágil” o de “inestabilidad dúctil”. En MD sólo las láminas de 1mm de espesor cumplen las condiciones establecidas por la técnica, si bien el análisis y discusión posterior se centrará en los copolímeros.

En la Fig. 4.30 (a) se muestran las curvas F-d correspondientes a las láminas de material C2 (NR). Al pasar de MD a TD se observa, en la forma de las curvas, una reducción del desplazamiento a rotura de las probetas, lo que indica una pérdida de ductilidad. Este mismo fenómeno también ocurre al aumentar el espesor. Estas diferencias según el espesor y dirección de ensayo se observan también en los copolímeros C1 y C3.

Con respecto a la aplicación del criterio de Hill para la selección de puntos válidos en el método EWF, se observa en la Fig. 4.30 (b) que para las láminas de 0,5 mm los valores de σ_{net} son muy superiores a los valores teóricos de $1.15 \cdot \sigma_y$, indicados por la línea continua. Para estos materiales y condiciones, al igual que para las placas inyectadas, el criterio de Hill no parece ser el adecuado a la hora de seleccionar los puntos válidos para la técnica EWF.

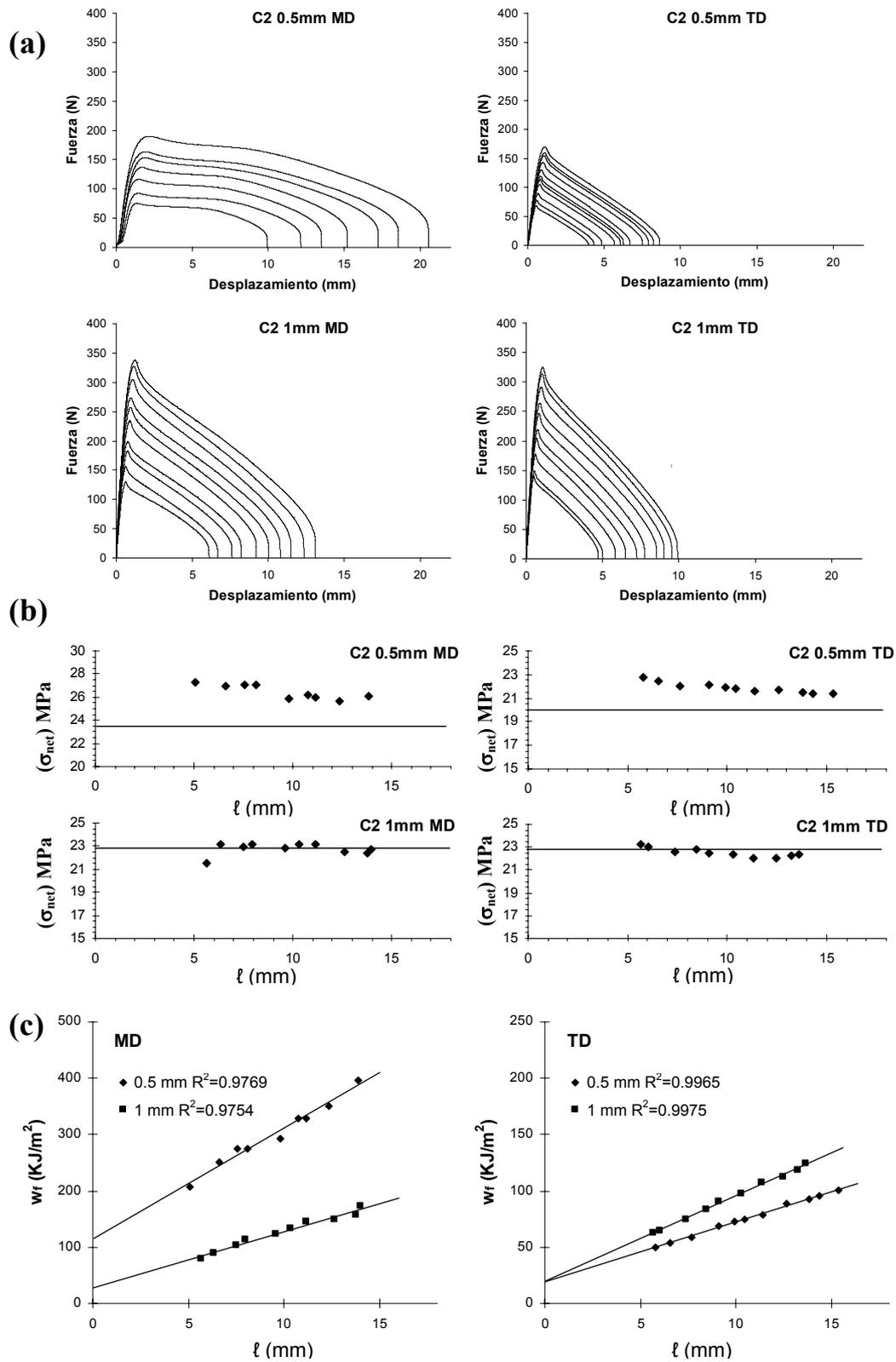


Fig. 4.30 Ejemplo de determinación de los parámetros de fractura (C2 EC - NR) mediante EWF: **(a)** Curvas F-d; **(b)** aplicación del criterio de Hill, donde la recta representa el valor de $1.15 \sigma_y$; **(c)** regresión lineal de los puntos w_f vs. ℓ .

En la Fig. 4.30 (c) se puede apreciar que los puntos de w_f vs. ℓ ajustan muy bien a la ecuación de una recta en el rango de ℓ establecido. La Tabla 4.11 recoge los parámetros de fractura calculados, incluyendo los índices de ductilidad D_L .

Al igual que en las placas inyectadas, se obtuvo una correlación entre los valores de D_L y el tipo de fractura que mostraban las láminas. Los casos en los que es aplicable la técnica del trabajo esencial de fractura (post-cedencia) dieron valores de D_L entre 0.38 y 0.95 (en las placas inyectadas, éstos se situaron entre 0.38 y 0.86). Los casos de enromamiento y estricción sólo aparecieron en las láminas ensayadas en MD. Los valores de D_L obtenidos para los casos de enromamiento de las láminas extruidas estuvieron comprendidos entre 1.13 y 1.33 (1.02 y 1.44 para IM) y los de estricción por encima de 1.35.

Tabla 4.11 Parámetros de fractura de las láminas extruidas. Los campos sombreados corresponden a las fracturas de tipos enromamiento o estricción

			No recocido			Recocido		
			D_L	w_c (kJ/m ²)	βw_p (MJ/m ³)	D_L	w_c (kJ/m ²)	βw_p (MJ/m ³)
H0	0.5mm	MD	1.77	244±9	36.3±0.9	1.47	384±11	35.6±0.8
		TD	0.08	Inestabilidad dúctil		0.14	Inestabilidad dúctil	
	1mm	MD	0.65	5.4±4	9.8±0.4	0.43	29.5±3.3	5.90±.3
		TD	0.11	Inestabilidad dúctil		0.14	Inestabilidad dúctil	
C1	0.5mm	MD	2.03	276±14	28.0±1.5	1.35	302±12	27.8±0.8
		TD	0.47	18.6±4	5.3±0.4	0.38	22.7±1.0	4.3±0.1
	1mm	MD	1.38	179±14	18.1±1.2	1.13	197±10	14.4±0.8
		TD	0.61	20.4±3	6.7±0.3	0.45	24.6±2.9	5.0±0.2
C2	0.5mm	MD	1.49	124±12	18.5±1.3	0.95	84±6	17±1
		TD	0.57	18.8±1	5.4±0.1	0.43	25.0±1.3	4.0±0.1
	1mm	MD	0.95	23.9±5	10.5±0.5	0.86	27.7±5.4	8.7±0.4
		TD	0.73	19.6±2	7.6±0.2	0.65	27.3±1.9	5.6±0.1
C3	0.5mm	MD	1.33	84.3±11	13.1±1.1	0.91	44.8±8.6	12.7±0.2
		TD	0.58	18.9±1	4.1±0.1	0.38	17.1±0.8	3.0±0.1
	1mm	MD	0.93	34.4±2	8.3±0.2	0.77	30.9±3.3	7.0±0.2
		TD	0.62	22.4±1	4.7±0.1	0.53	21.1±1.1	3.6±0.1

A continuación se analiza la influencia de las diferentes variables (dirección del ensayo, contenido de etileno, espesor y tratamiento térmico) en los parámetros de fractura, teniendo en cuenta que sólo el tipo de fractura post-cedencia cumple los requisitos de la técnica. Por ello, se marcarán con fondo gris los valores obtenidos para los tipos de fractura “enromamiento” y “estricción” en las figuras, y que se consideran de modo cualitativo para remarcar las tendencias encontradas.

Influencia de la dirección de ensayo

El comportamiento a fractura que presentaron las láminas extruidas fue muy diferente según la dirección del ensayo, encontrando casos de enromamiento y estricción únicamente en MD. Los índices de ductilidad calculados muestran en todos los casos mayores valores en MD que en TD, independientemente del espesor o tratamiento térmico.

En la Fig. 4.31 (a) se puede apreciar la variación en los valores de w_e y βw_p obtenidos en MD y TD para las láminas de 0.5 mm. Aunque los valores obtenidos en MD correspondan a comportamientos a fractura de tipo enromamiento o estricción, la tendencia es clara y se corrobora con los valores de las láminas de 1mm de espesor (Fig. 4.31-b) que sí se pueden considerar válidos. Esta gran variación en los parámetros indica una orientación preferencial del material en MD tanto en las láminas de 0.5 mm como en las de 1mm de espesor. Cabe destacar que en la caracterización mecánica no se encontraron diferencias en los parámetros obtenidos en MD y TD para las láminas de 1mm de espesor, mientras que los parámetros de fractura obtenidos por EWF son netamente superiores en MD que en TD.

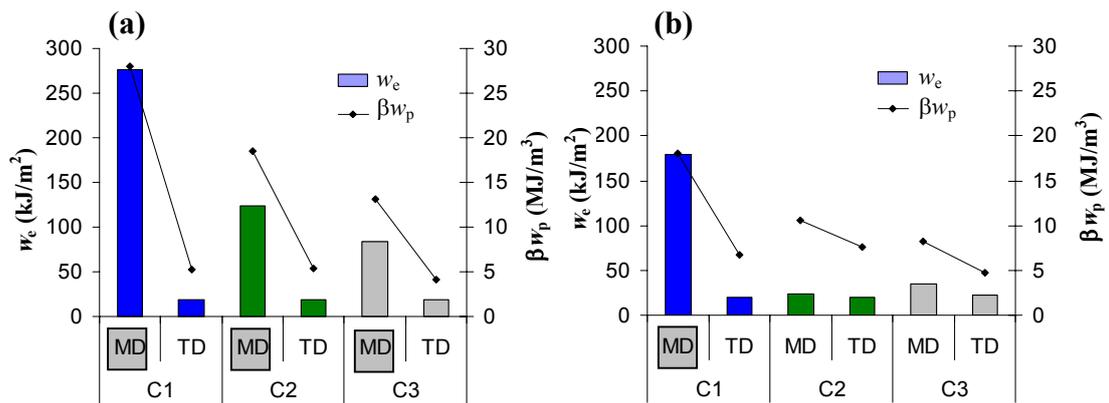


Fig. 4.31 Influencia de la dirección de ensayo en los parámetros de fractura. En fondo gris se señalan los tipos de fractura con enromamiento o estricción

Aunque los niveles de orientación no sean tan elevados como en el caso de las placas inyectadas también se producen casos de estricción, con fenómenos de desviación de grieta como se aprecia en la Fig. 4. 32(a). Estos fenómenos se producen no sólo por la orientación inicial de la piel, sino también por la fluencia del PP durante los procesos de deformación plástica, ya que se orienta paralelamente a la dirección del ensayo. Por esta razón, el modelo de piel reforzada con fibras propuesto para las placas inyectadas, que se esquematizó en la Fig. 4.16, se puede aplicar para explicar el comportamiento a fractura de las láminas extruidas (Fig. 4.32-b).

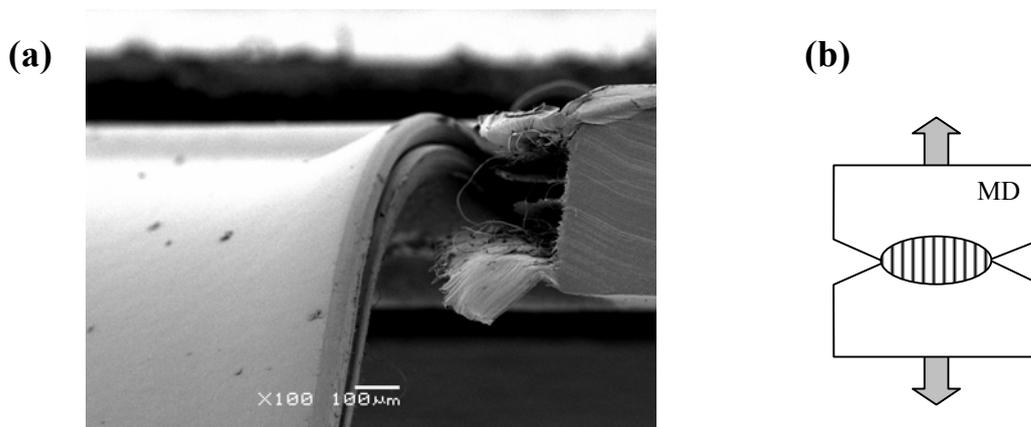


Fig. 4.32 (a) Micrografía MEB mostrando la formación de microfibras alrededor de la zona de entalla característico de los casos de estricción (H0 1mm EC NR MD).(b) Modelo de piel reforzada con fibras, extraído de la Fig. 4.16.

Influencia del contenido de etileno.

El contenido de etileno influye de forma variable según la dirección del ensayo y del espesor, como se puede apreciar en la Fig. 4.33. En MD (Fig. 4.33-a) se observa una reducción del término plástico (βw_p) conforme aumenta C_{et} , en las láminas de 0.5 y en las de 1 mm de espesor. La evolución del término plástico en ambos espesores se explica por las restricciones del etileno a la fluencia del PP (observándose una reducción de los índices de ductilidad conforme aumenta C_{et}) y por la menor energía absorbida por la deformación de la fase etilénica. El término esencial, w_e , muestra una tendencia similar en las láminas de 0.5 mm de espesor, pero en las láminas de 1 mm, w_e presenta un valor mínimo en C2. Esta excepción se puede justificar por el hecho de que las láminas de C3 de 1 mm de espesor presentan un índice de orientación mayor que las de C2, indicando que la piel está más orientada.

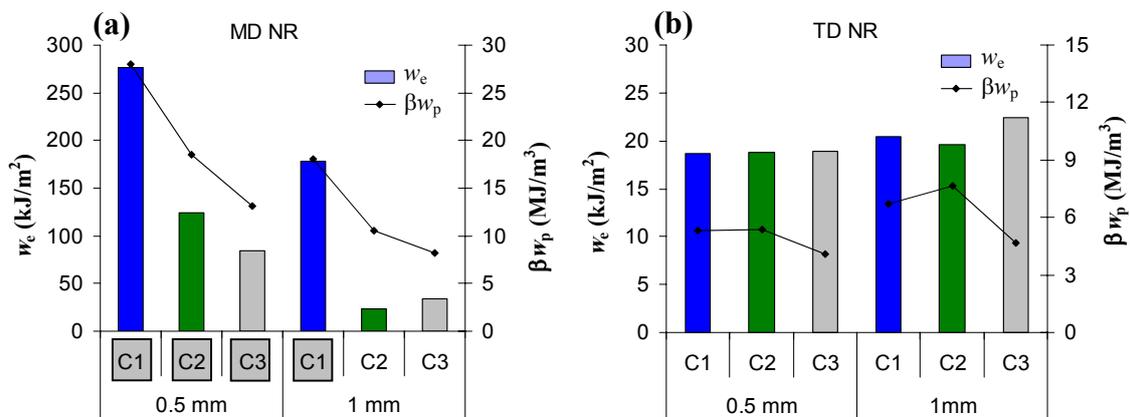


Fig. 4.33 Influencia de C_{et} y del espesor en los parámetros de fractura de las láminas no recocidas en MD (a) y TD (b)

Con respecto a la evolución de los parámetros de fractura en TD conforme aumenta el contenido de etileno (Fig. 4.33-b), al igual que en el caso de las placas inyectadas, hay que tener en cuenta dos fenómenos que contribuyen de forma contraria al proceso de fractura:

- La fase etilénica, que disminuye la fluencia del PP y absorbe menos energía por deformación plástica que el PP.

- El grado de orientación de las láminas, que al ser mayor en la dirección MD facilita la propagación de la grieta en TD

La combinación de estos dos fenómenos da como resultado que no se observan variaciones significativas en los valores de término esencial w_e y que los de βw_p tiendan a disminuir al pasar de C1 a C3, presentando un valor máximo para C2.

Influencia del espesor

Al igual que en las placas inyectadas, dos fenómenos determinan las tendencias que se observan al aumentar el espesor: la reducción de la orientación preferencial que se produce al aumentar el espesor y la mayor contribución de deformación plana en el estado de tensiones [75, 165]. En MD, estos dos fenómenos contribuyen a que los parámetros de fractura w_e y βw_p disminuyan al pasar de 0.5 a 1mm. En TD, sin embargo, estos fenómenos actúan en sentido contrario. Como se puede apreciar en la Fig. 4.33(b), al aumentar el espesor se produce un aumento de βw_p y un ligero incremento, apenas significativo, de w_e por lo que se puede afirmar que el descenso de la orientación es más influyente que el del estado de tensiones en estos espesores.

Influencia del recocido

Como la mayoría de las láminas en MD presentan tipos de fractura de enromamiento o estricción, el análisis del efecto del recocido en los parámetros de fractura sólo se puede realizar observando el comportamiento de las láminas en TD. En estos casos, el recocido provocó una reducción del término plástico, como se puede ver en la Fig. 4.34 y un aumento del valor de trabajo esencial en los materiales C1 y C2, y un ligero descenso de (w_e) en el caso de C3.

Por otro lado, el recocido produjo en la fractura de las láminas una reducción de los índices de ductilidad (D_L). Esto permitió aplicar la técnica EWF en el caso de las láminas de C2 y C3 de 0.5 mm de espesor (MD), que pasaron de un tipo de fractura de enromamiento a post-cedencia tras el recocido. Esta reducción de los índices de

ductilidad se explica por el aumento de los índices de cristalinidad, que implican una reducción de sm-PP y de fase amorfa, con un descenso de la densidad de moléculas de enlace entre dominios cristalinos.

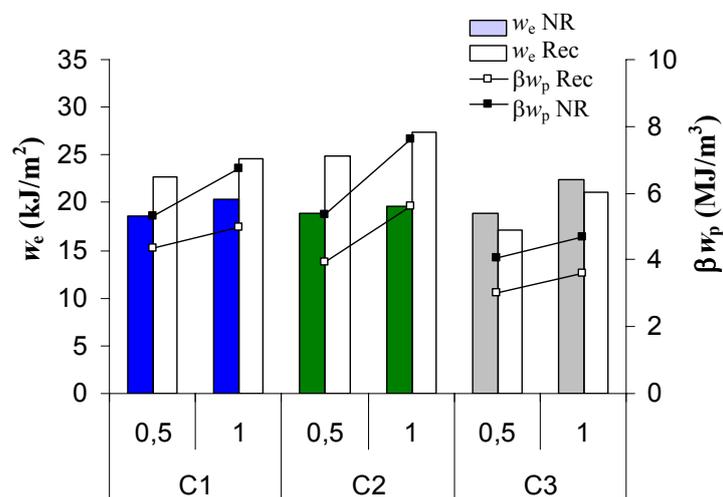


Fig. 4.34 Influencia del recocido en los valores de w_e y βw_p en TD.

4.2.3. Conclusiones del proceso extrusión-calandra

El proceso de extrusión-calandra, en las condiciones en que se ha empleado para la obtención de las láminas, provoca una orientación preferencial en la dirección del flujo de fundido (MD).

El análisis por MLP reveló una microestructura con diferencias entre el núcleo de las láminas y la piel, atribuidas esencialmente al tamaño de las esferulitas. El análisis térmico, al igual que el de difracción de rayos X, mostró que el aumento de fase etilénica conlleva una reducción del porcentaje de cristalinidad y confirmaron la presencia de polimorfismo en el PP, identificando tres fases diferentes (sm-PP, α -PP y β -PP).

El análisis por difracción de rayos X mostró una variación en los índices de orientación A_{110} y A_{130} que indican una orientación preferencial de las láminas en la dirección del

flujo de fundido, siendo más acusada ésta en las láminas de 0.5mm que en las de 1mm. Las propiedades mecánicas de las láminas, evaluadas en las dos direcciones principales, corroboraron la orientación preferencial en MD para las láminas de 0.5 mm, pero no fueron concluyentes para las de 1mm de espesor. El recocido afectó esencialmente a las propiedades mecánicas de las láminas de 0.5 mm en ambas direcciones de ensayo, sin apenas variar las de 1mm de espesor.

Cuando se tienen en cuenta las propiedades a fractura, el efecto de la orientación es más visible que en las propiedades mecánicas, encontrando diferencias en los índices de ductilidad y en los valores de w_e y βw_p obtenidos. Para entender la evolución de estos parámetros es necesario considerar de forma conjunta la composición de los materiales (C_{et}), la orientación inducida (cómo se ve afectada por el espesor y contenido de etileno), el estado de tensiones (según el espesor) y el grado de cristalinidad.

4.3. Moldeo por compresión

Las láminas y placas obtenidas por inyección y extrusión presentaron una orientación preferencial que afectaba en gran medida sus propiedades. Con el objeto de tener una referencia de los materiales no orientados, se elaboraron placas mediante moldeo por compresión. Estas placas se realizaron empleando los cuatro materiales con dos espesores nominales, 1 y 2 mm, según el procedimiento descrito en el capítulo 3. Las placas obtenidas por moldeo por compresión, al tener un enfriamiento lento en comparación con los procesos de inyección y extrusión, no fueron sometidas a un tratamiento de recocido.

La determinación de los parámetros morfológicos y estructurales, así como la caracterización mecánica y a fractura, se llevó a cabo con las mismas técnicas que las empleadas en las placas inyectadas y láminas extruidas.

4.3.1. Caracterización morfológica y estructural

Microscopía de luz polarizada

Se realizaron cortes microtómicos en la zona central de las placas y se observaron mediante microscopía de luz polarizada. Las micrografías obtenidas, las cuales se muestran en la Fig. 4.35, indican que las placas preparadas por moldeo por compresión desarrollaron una morfología uniforme de tipo esferulítico en los cuatro materiales.

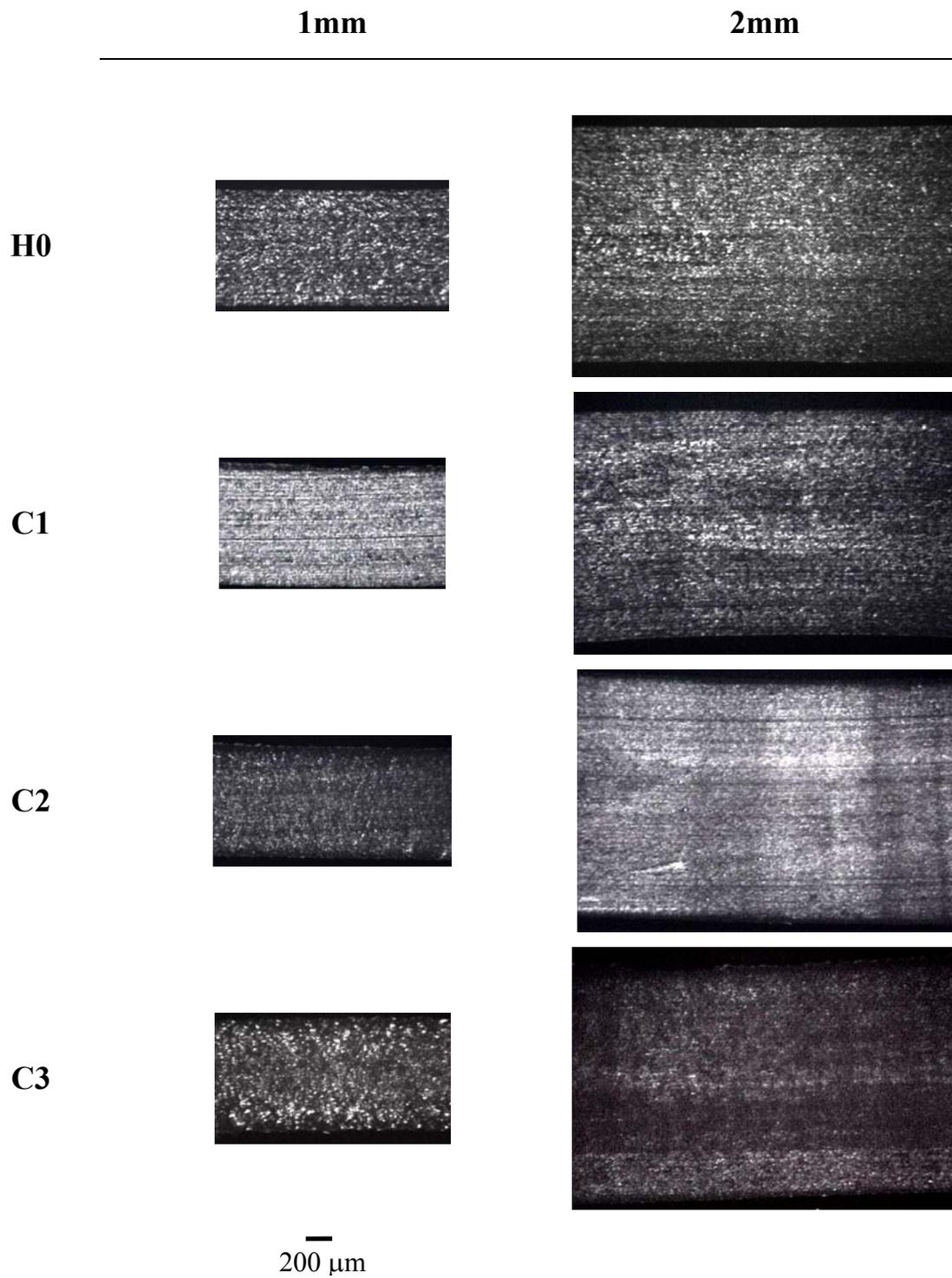


Fig. 4.35 Micrografías obtenidas por MLP de cortes de la zona central de las placas (x20 aumentos)

Calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas a fusión de las placas se evaluaron mediante calorimetría diferencial de barrido. La Fig. 4.36 muestra los termogramas correspondientes a los cuatro materiales en sus dos espesores. En estos termogramas aparece, para los copolímeros, una señal en torno a los 115 °C, que se indica en la Fig. 4.36 con una línea vertical punteada. Esta señal, que es más intensa conforme los EPBC presentan mayor contenido de etileno, se atribuye a la fusión de los bloques de polietileno, ya que la temperatura de fusión teórica para un polietileno de baja densidad típico sería de 117°C.

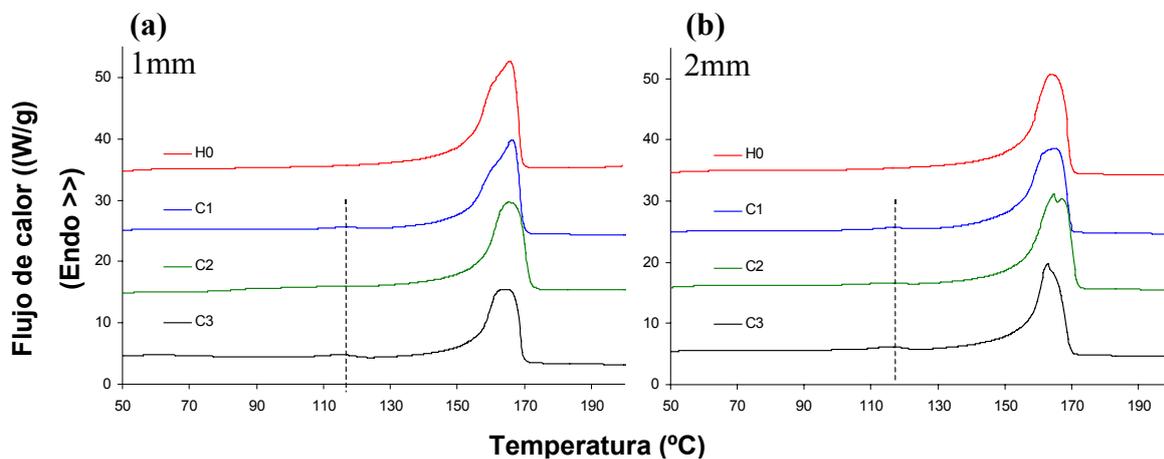


Fig. 4.36. Termogramas correspondientes a las placas obtenidas por CM.(a) Placas de 1mm de espesor, (b) placas de 2mm de espesor.

Los datos correspondientes a las temperaturas características y entalpías de fusión se resumen en la Tabla 4.12. En esta tabla se puede apreciar que el aumento de espesor apenas influye en los parámetros calorimétricos. Al igual que en las láminas extruidas y placas inyectadas, se puede observar en los datos de esta tabla que el pico de fusión del PP no se ve sustancialmente alterado en su posición (T_{onset} y T_m) conforme aumentamos el contenido de etileno. Lo único que varía significativamente al aumentar el C_{et} es la entalpía de fusión, que disminuye, repercutiendo en menores índices de cristalinidad.

Tabla 4.12 Parámetros característicos de la fusión de las placas transformadas por CM obtenidos a partir de los termogramas..

		$T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C})$	$T_m (^{\circ}\text{C})$	χ_d	$\Delta H (\text{J/g})$
H0	1mm	152.9	165.7	0.82	127
	2mm	154.4	163.5	0.82	122
C1	1mm	152.5	166.5	0.72	112
	2mm	153.9	164.9	0.73	114
C2	1mm	156.4	165.8	0.69	111
	2mm	154.7	164.9	0.64	103
C3	1mm	155.2	164.8	0.56	93.4
	2mm	156.2	163.3	0.58	95.5

Difracción de Rayos X a grandes ángulos

Los difractogramas de la superficie de las placas permitieron obtener los índices de cristalinidad y compararlos con los obtenidos por DSC (como ya se indicó en el capítulo de materiales y técnicas experimentales, en el apartado 3.3.1.4) confirmando una buena coherencia entre ambas técnicas. También cabe indicar que en los difractogramas de estas placas no se aprecia la presencia de fase β , ni en los termogramas alguna señal atribuible a la presencia de sm-PP. Por esta razón se supone que la utilización de estas placas para la comparación del grado de cristalinidad determinado por las técnicas WAXS y DSC es la más adecuada.

Las placas procesadas por moldeo por compresión se consideran libres de orientación cristalina. Por esta razón, los valores de los índices de orientación A_{110} , A_{130} y C_{α} obtenidos se utilizarán como referencia a la hora de comparar el grado de orientación tanto en las placas inyectadas como en las láminas extruidas. Estos valores se presentan en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13 Parámetros estructurales determinados por WAXS en placas obtenidas por CM.

		χ_c	A_{110}	D_{110} (Å)	A_{130}	D_{130} (Å)	D_{040} (Å)	C_α
H0	1 mm	0.543	0.561	192	0.363	134	212	0.372
	2 mm	0.553	0.579	168	0.346	138	192	0.353
C1	1 mm	0.467	0.552	182	0.321	148	199	0.347
	2 mm	0.495	0.542	184	0.322	150	203	0.338
C2	1 mm	0.492	0.521	170	0.359	129	188	0.489
	2 mm	0.494	0.507	160	0.354	125	172	0.516
C3	1 mm	0.472	0.536	172	0.340	139	183	0.428
	2 mm	0.459	0.524	173	0.345	137	185	0.455

Se puede comprobar que los valores de los índices de orientación A_{110} y A_{130} son bastante similares entre sí, independientemente del espesor o del contenido de etileno. Los valores de A_{110} se sitúan entre el 0.51 y 0.58, apreciando una buena concordancia con datos encontrados en la bibliografía para un polipropileno homopolímero no orientado [174] ($A_{110} = 0.57$). Los valores correspondientes al índice A_{130} se sitúan entre 0.32 y 0.36, si bien éstos no han podido ser contrastados con otras referencias bibliográficas.

Los valores de C_α encontrados indican que la presencia de los bloques de polietileno sí que afectan a este valor, encontrando que mientras para el H0 y C1, C_α oscila entre 0.34 y 0.37, para C2 y C3 varía entre 0.43 y 0.51. Los valores de espesores cristalinos (D_{hkl}) también son ligeramente más bajos en los copolímeros C2 y C3 que en los otros dos materiales, posiblemente debido a que los segmentos de polietileno puedan limitar el crecimiento máximo de los cristales.

Influencia del espesor y contenido de etileno en la estructura y morfología.

Tanto las micrografías obtenidas por MLP, como los termogramas y los difractogramas de las placas procesadas por compresión, indican que las morfologías obtenidas en las placas de 1 mm de espesor son similares a las de 2 mm.

Conforme aumenta el contenido de etileno en las placas, se aprecia un descenso del grado de cristalinidad evaluado tanto por DSC como por WAXS. Esta tendencia se explica por la rotura del orden que provocan los segmentos etilénicos, como ya se comentó en las placas inyectadas y láminas extruidas.

4.3.2. Caracterización mecánica y a fractura

Caracterización mecánica

En la Fig. 4.37 se muestran las curvas de tensión-deformación obtenidas de los ensayos a tracción. Comparando las curvas de Fig. 4.36, se puede observar que apenas hay diferencias en el comportamiento mecánico de las placas de 1mm de espesor (Fig. 4.37-a) y las de 2mm (Fig. 4.37-b).

Conforme aumenta el contenido de etileno, se observa en esta figura que el comportamiento a cedencia de las placas pasa gradualmente de una deformación localizada con formación de cuello (H0) a una deformación difusa, con endurecimiento por deformación (C3). También se observa una disminución de la resistencia máxima a la tracción al aumentar C_{et} . En la Tabla 4.14 se muestran los parámetros σ_y y E obtenidos a partir de estas curvas.

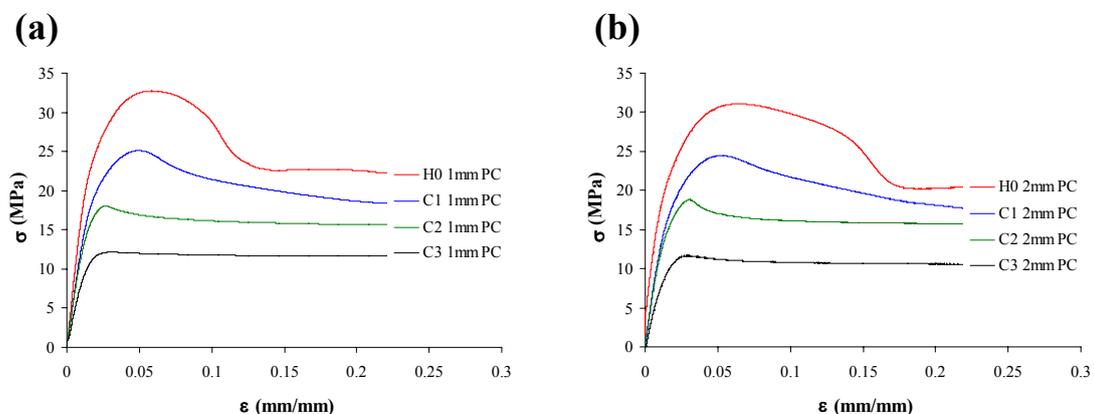


Fig. 4.37 Curvas tensión-deformación representativas de los cuatro materiales. (a) 1mm de espesor (b) 2 mm de espesor.

Tabla 4.14. Valores de las propiedades mecánicas obtenidos para las placas de moldeo por compresión

		E (GPa)	σ_y (MPa)
H0	1 mm	1.86±0.07	32.5±1.4
	2 mm	1.90±0.2	31.5±0.4
C1	1 mm	1.39±0.04	25.2±0.3
	2 mm	1.47±0.06	24.3±0.3
C2	1 mm	1.33±0.07	18.5±0.9
	2 mm	1.38±0.02	18.7±0.2
C3	1 mm	0.92±0.03	11.9±0.2
	2 mm	0.97±0.01	11.6±0.1

Los parámetros de la Tabla 4.14 confirman la disminución de la rigidez (E) de las placas al aumentar el contenido de etileno, así como de la tensión a cedencia. Al igual que en los otros proceso de transformación, esta tendencia se atribuye a la mayor proporción de fase amorfa en los copolímeros y a la menor rigidez de las cadenas de polietileno.

Comparando los resultados de la Tabla 4.14 con los de las placas inyectadas (Tabla 4.4), se observa que los valores de módulo y de tensión a cedencia son bastante similares a los obtenidos para las placas de 3mm de espesor recocidas, exceptuando el material C3, que presenta un valor de E y σ_y menor que el de las placas inyectadas.

Por otra parte, los valores de E para las placas procesadas por CM son superiores a los de las láminas extruidas. Sin embargo, comparando los valores de σ_y en las placas obtenidas por CM son, inferiores a los de las láminas extruidas, exceptuando las láminas de H0 no recocidas, que son las únicas que no siguen esta tendencia.

Caracterización a fractura

Como las placas obtenidas mediante moldeo por compresión presentaban unas dimensiones de 150 x 150 mm, se mecanizaron, por cada plancha, 6 probetas DDENT, con dimensiones de 75 x 50 mm, con valores de ℓ comprendidos entre 5 y 15 mm. Aunque las placas presentaban en general un buen aspecto superficial, se podían apreciar algunos rechupes aislados. Por ello, antes de preparar las probetas, se tuvo cuidado en que la zona de fractura y los alrededores presentaran una superficie uniforme y libre de defectos.

El comportamiento a la fractura del material H0 fue de inestabilidad dúctil, por lo que no se pudo aplicar el método del trabajo esencial de fractura en ninguno de los espesores, a diferencia de los EPBC que mostraron un tipo de fractura post-cedencia.

Al aplicar el método EWF con los copolímeros, se encontró un número de casos elevado en los que no había similitud de las curvas F-d, como se muestra en el ejemplo de la Fig. 4.38 (a), en el cual las curvas rojas corresponden a probetas ensayadas que fueron descartadas. Cabe destacar que algunos de los ensayos que se tuvieron que rechazar sí cumplían el criterio de carga máxima, como se aprecia en la Fig. 4.38 (b).

Aunque no se ha llegado a una conclusión acerca del origen de las diferencias en las curvas F-d, es probable que éstas tengan que ver con inhomogeneidades derivadas del proceso de transformación. Durante el moldeo por compresión no se produce un mezclado del fundido ni una plastificación, como ocurre en los procesos de inyección y extrusión. Además, el paso a la etapa de enfriamiento bajo presión, al no ser un proceso automatizado, está sujeto a variaciones entre unas placas y otras, afectando también a una mayor variabilidad del espesor entre las placas.

En cualquier caso, los parámetros de fractura obtenidos presentan un elevado grado de incertidumbre, debido a la dispersión de los puntos en la gráfica de w_f vs. ℓ (Fig. 4.38-c). En consecuencia, la precisión de los resultados obtenidos, resumidos en la Tabla 4.15, no es muy elevada.

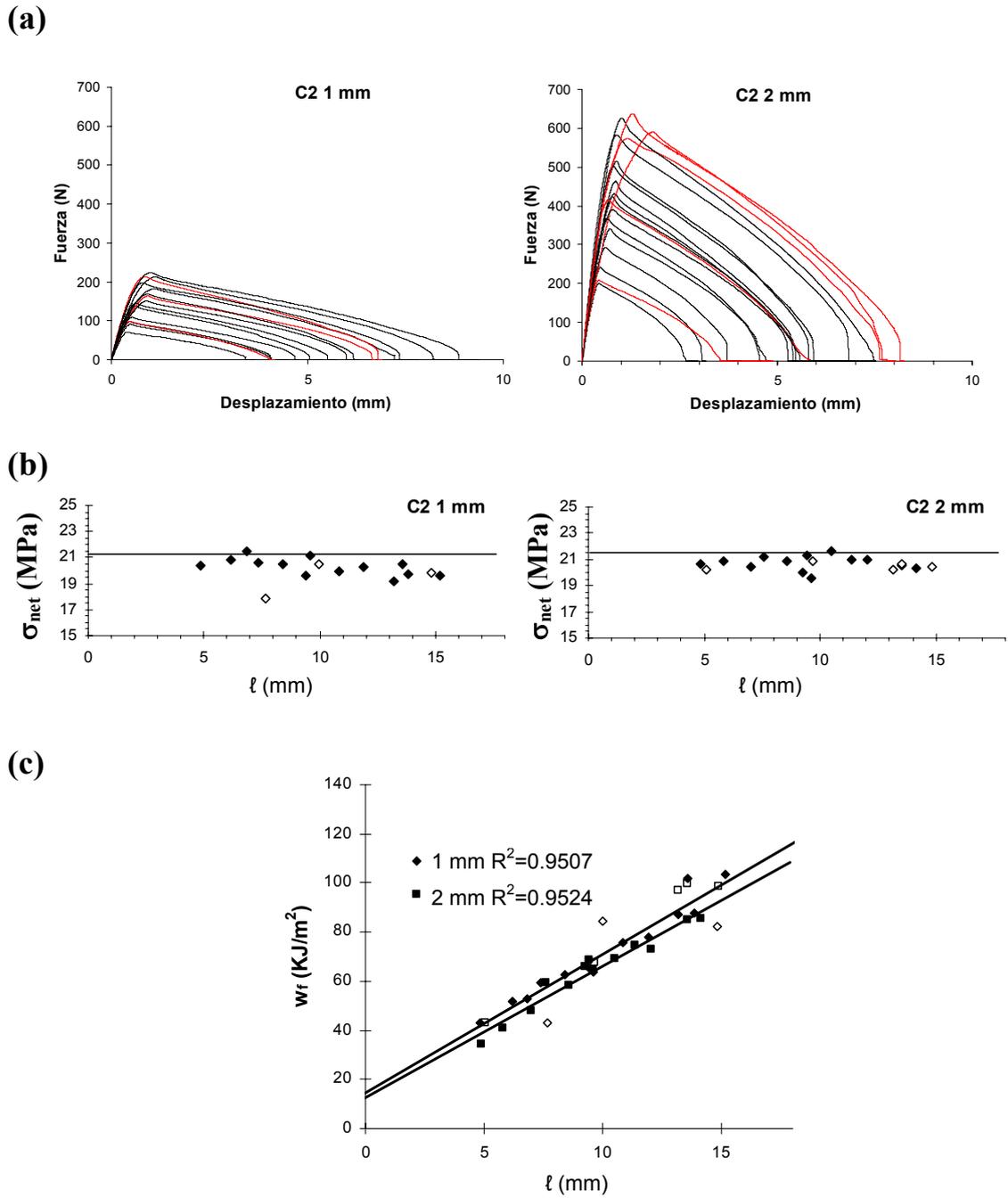


Fig. 4.38 Ejemplo de determinación de los parámetros de fractura (C2 CM) mediante EWF: (a) Curvas F-d (en rojo, las no válidas); (b) Aplicación del criterio de Hill, donde la recta representa el valor de $1.15 \sigma_y$; (c) Regresión lineal de los puntos w_f vs. ℓ .

Puntos no válidos-◇ (correspondientes a las curvas en rojo); puntos válidos-◆.

Tabla 4.15. Parámetros de fractura de las placas obtenidas por CM.

		D_L	w_e (kJ/m ²)	βw_p (MJ/m ³)
H0	1 mm	0.12	Inestabilidad dúctil	
	2 mm	0.11	Inestabilidad dúctil	
C1	1 mm	0.64	36±3	6.6±0.3
	2 mm	0.61	32±7	6.4±0.7
C2	1 mm	0.61	15±4	5.7±0.4
	2 mm	0.55	13±4	5.4±0.4
C3	1 mm	0.20	6±2	1.3±0.2
	2 mm	0.25	13±1	1.0±0.1

Con respecto a los parámetros de fractura obtenidos, resumidos en la Tabla 4.15, se puede comprobar que la incorporación del copolímero conlleva una reducción del término esencial (w_e) y del término plástico (βw_p). Esta evolución, se entiende al tener en cuenta el efecto del copolímero de etileno, ya que obstaculiza la fluencia del PP reduciendo el carácter dúctil de la fractura, tal y como se ha concluido anteriormente.

Por otra parte, si consideramos que los valores presentados en placas de polietileno (LDPE) y polipropileno de 0,5 mm de espesor, obtenidas por compresión, encontramos:

- $w_e = 10.8$ kJ/m² y $\beta w_p = 8.9$ MJ/m³ para el LDPE [86]
- $w_e = 41.8$ kJ/m² y $\beta w_p = 10.87$ MJ/m³ para el iPP [113]

De estos datos se puede deducir que la menor tenacidad del polietileno es la principal causa de la reducción del término esencia en los copolímeros. Con respecto al término plástico, los valores superiores del LDPE y el iPP muestran que los fenómenos que restringen la fluencia de la matriz son los que causan la reducción en βw_p .

Al aumentar el espesor en las placas, en teoría, deberían encontrarse parámetros de fractura más bajos, debido a la mayor contribución del estado tensional de deformación plana. En los resultados de la Tabla 4.15 se aprecia esta tendencia, si bien los errores en la determinación de los parámetros de fractura son mayores que las diferencias encontradas.

4.4. Relación proceso-estructura-propiedades

En los anteriores apartados se ha estudiado la influencia del espesor, el contenido de etileno y el recocido en las propiedades de las placas y láminas obtenidas por los distintos procesos de transformación. En este apartado se va a profundizar en las relaciones existentes entre los distintos procesos de transformación y las morfologías resultantes, evaluando además cómo afectan a las propiedades mecánicas y de fractura.

En primer lugar, se analizarán las relaciones entre los procesos y las morfologías inducidas por los mismos. Para ello se compararán los resultados obtenidos mediante MLP, DSC y WAXS procedentes únicamente de las placas y láminas de 1mm de espesor, ya que éste es el único espesor que se ha podido realizar con los tres procesos (IM, EC y CM).

Posteriormente, se procederá a analizar las relaciones entre las diferentes morfologías encontradas y las propiedades mecánicas y a fractura. En el caso de los materiales semicristalinos, su estructura compleja hace casi imposible hacer correlaciones generales para predecir estas propiedades. No obstante, al comparar la evolución del comportamiento mecánico y a fractura en función de variables morfológicas, como los índices de orientación o el grado de cristalinidad, se puede comprender mejor cómo afecta la morfología inducida en las propiedades mecánicas y de fractura. Es en este sentido en el que se proponen algunas relaciones estadísticas entre los datos procedentes de la caracterización morfológica y las propiedades de las láminas y placas.

4.4.1. Relación proceso-estructura

El proceso de transformación (CM, EC e IM) afecta notablemente la morfología cristalina, tanto por las diferentes velocidades de enfriamiento como por la presencia de tensiones de cizalla durante el mismo. Según las condiciones particulares de cada placa

o lámina, se produjeron morfologías con diferentes características, reflejadas en los resultados de MLP, DSC y WAXS.

Influencia del proceso en la estructura piel-núcleo

Como se vio en los anteriores apartados, observando las muestras por MLP se aprecian diferencias morfológicas debidas a la desigual birrefringencia de las fases o diferentes tamaños de esferulitas. En el caso de los procesos IM y EC se podía distinguir dos regiones diferenciadas, conformando lo que se denomina como estructuras de tipo piel-núcleo.

La piel, en el caso de las placas obtenidas por IM, se concluyó que estaba formada por estructuras altamente orientadas en la dirección del flujo de fundido, de tipo shish-kebab. La mayor o menor relación de piel/núcleo (f_p) depende del comportamiento reológico y térmico de los copolímeros, el cual varía con el C_{et} .

En las láminas obtenidas por EC, sin embargo, la piel no presenta la misma estructura que en las placas inyectadas. Ésta se puede describir más bien como una capa de esferulitas de menor tamaño que el núcleo, posiblemente deformadas por efecto de la cizalla y enfriamiento brusco en contacto con los rodillos fríos. En el proceso de EC, la fracción de piel (f_p) presente en las láminas, sólo parece verse afectada por la velocidad de enfriamiento.

La estructura del núcleo, tanto en IM como en EC, se considera que está compuesta por esferulitas no orientadas. Como las placas obtenidas por CM también mostraron una estructura esferulítica en todo el espesor, se pueden considerar como constituidas únicamente por “núcleo”.

Influencia del proceso en la cristalinidad

El grado de cristalinidad que puede alcanzar cada material se representó mediante dos índices de cristalinidad, obtenidos por métodos calorimétricos (χ_d) y por difracción de rayos-X (χ_c). Éstos están influenciados por la velocidad de enfriamiento y por el grado de cizalla presente durante el proceso de cristalización. En la Fig. 4.39 se representan los valores de los índices de cristalinidad de las placas y láminas de 1mm de espesor, en la que se pueden apreciar dos tendencias diferentes según se consideren los obtenidos por DSC (χ_d) o por WAXS (χ_c):

- $\chi_d(\text{CM}) > \chi_d(\text{EC}) > \chi_d(\text{IM})$
- $\chi_c(\text{IM}) > \chi_c(\text{CM}) > \chi_c(\text{EC})$

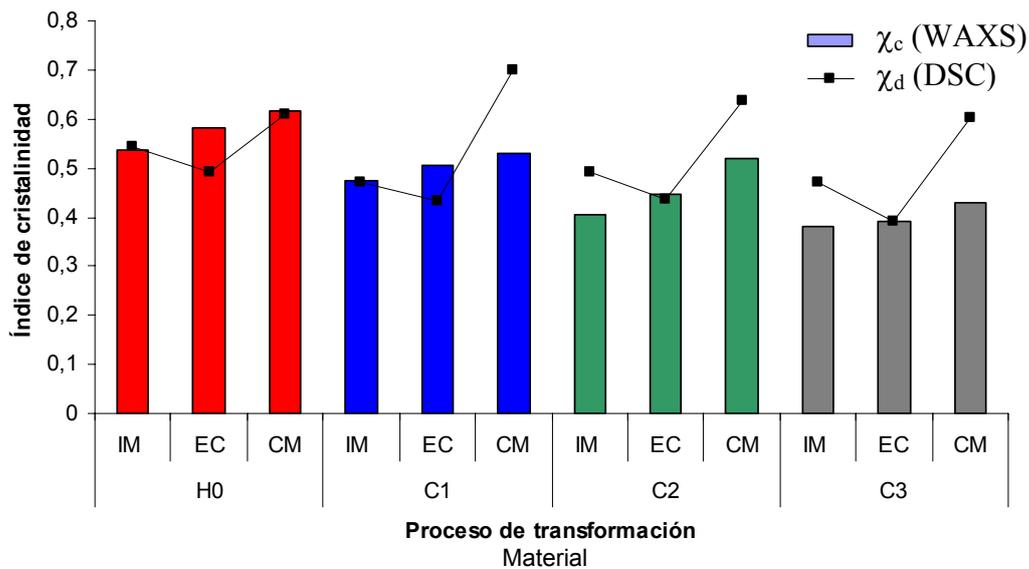


Fig. 4.39 Evolución de los índices de cristalinidad χ_c y χ_d en función del proceso de transformación y del material.

Estas diferencias pueden ser debidas a la diferente zona de muestreo utilizada por ambas técnicas. Los valores de χ_d (procedentes de los ensayos de DSC) reflejan un promedio global de la muestra, mientras que la información que se obtiene los de χ_c (obtenidos por WAXS) está dominada por la estructura de la piel, ya que la penetración de la radiación es del orden de 150 μm [199].

La tendencia que muestran los índices de cristalinidad obtenidos por DSC es que estos disminuyen según aumenta la velocidad de enfriamiento. Las placas obtenidas por IM corresponden al proceso con el enfriamiento más brusco y las de CM al de enfriamiento más lento.

En el caso de los índices obtenidos por WAXS, se encuentran los mayores valores de χ_c para las placas obtenidas por IM, debido al efecto nucleante que producen las cadenas orientadas en MD cerca de la pared del molde y que originan la estructura shish-kebab en la piel. Luego le siguen los valores correspondientes al proceso de CM que tiene la etapa de enfriamiento más lenta. Los valores más bajos de χ_c corresponden al proceso de extrusión, con un enfriamiento relativamente rápido y unos niveles de cizalla insuficientes para formar superestructuras cristalinas de tipo shish-kebab.

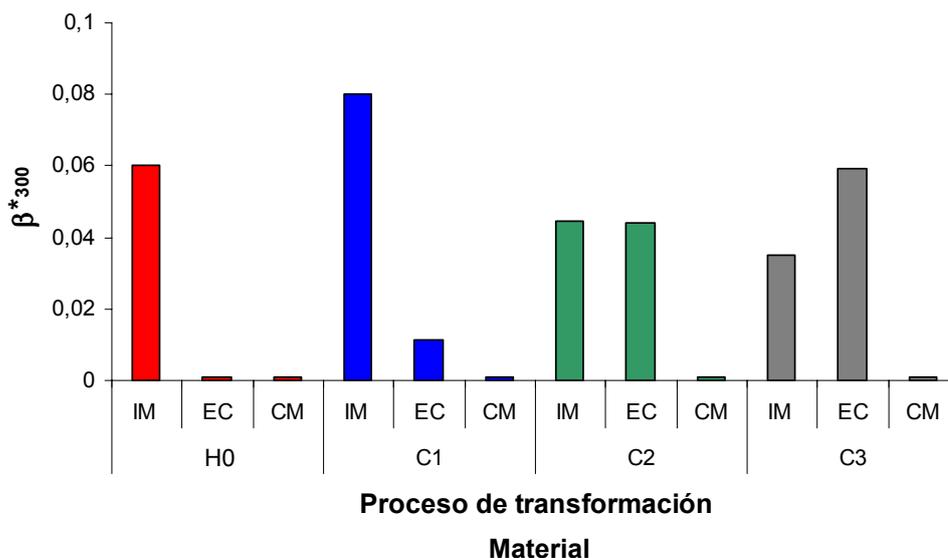


Fig. 4.40. Variación del contenido de β -PP según el proceso de transformación y del material.

Otro aspecto interesante de analizar es el polimorfismo del PP, en concreto el contenido de β -PP que se genera en los procesos de transformación, y que se midió mediante el índice β^*_{300} . En la Fig. 4.40 se pueden observar dos tendencias opuestas según el proceso de transformación.

- En el proceso de EC, conforme aumenta el contenido de etileno, aumenta el contenido de β -PP
- En el proceso de IM conforme aumenta el contenido de etileno, disminuye el contenido de β -PP

Esta evolución del contenido en β -PP responde a que existe unas condiciones de procesado óptimas para la formación de la fase β . Las condiciones que favorecen la aparición de esta fase implican cizalla y enfriamientos bruscos simultáneos, pero también son las condiciones que permiten la formación de estructuras shish-kebab, por lo que estas dos morfologías compiten durante la cristalización del fundido. Según los experimentos de Leugering y Kirsch [202] la mayor cantidad de β -PP se forma en condiciones de cizalla a 120°C, si bien existen estudios posteriores resumidos por Varga [38] (basados en el estirado de fibras) que definen más concretamente las condiciones termomecánicas óptimas para la formación de la fase β -PP.

Influencia del proceso en el espesor cristalino

Los espesores cristalinos también se ven afectados por el proceso, como se puede ver en la Fig. 4.41. En esta figura se aprecia que los espesores cristalinos son mayores para el proceso de inyección, seguidos por los del moldeo por compresión y por último las láminas extruidas. Estas tendencias son similares a las encontradas para los índices de cristalinidad obtenidos por WAXS (Fig. 4.39).

De estas similitudes se deduce que en los espesores cristalinos también deben influir conjuntamente la cizalla y la velocidad de enfriamiento. En el caso del proceso de IM, la nucleación lineal inducida por la cizalla del fundido es capaz de compensar el enfriamiento brusco a la hora de formar estructuras cristalinas, que son de mayor espesor en la dirección de los planos relacionados con la orientación de las cadenas de PP en la dirección paralela al flujo de fundido: (110), (040) y (130).

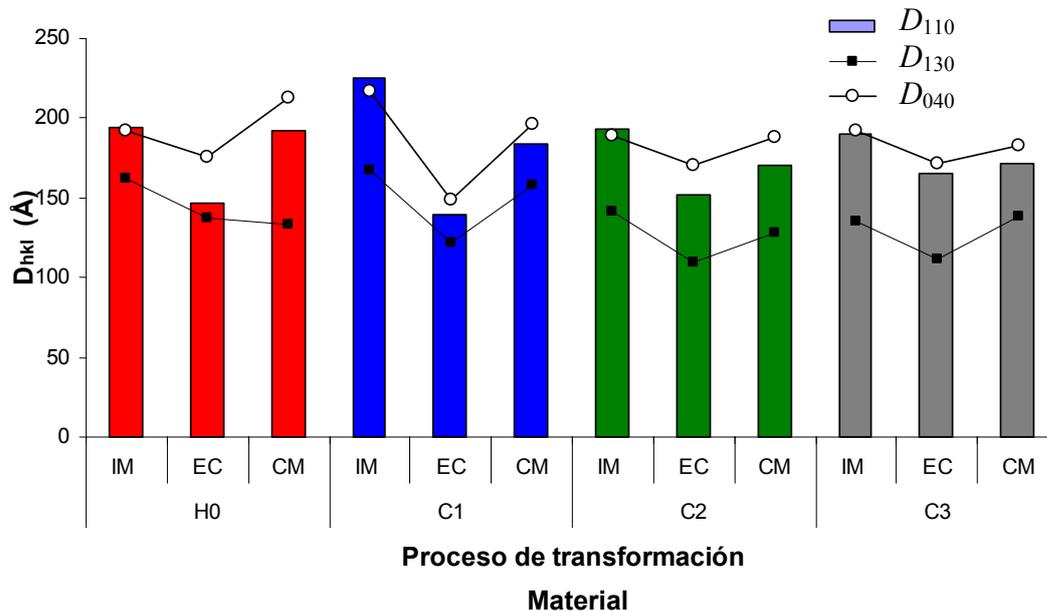


Fig. 4.41 Variación de las dimensiones de los cristales en la dirección de los planos (110), (130) y (040) según el proceso de transformación y del material.

Influencia del proceso en la orientación cristalina

En la Fig. 4.42 se muestran los índices de orientación obtenidos en las placas de 1mm de espesor, en función del proceso de transformación y del contenido etileno. Se puede apreciar que aunque los valores de A_{130} y A_{110} sean diferentes, presentan tendencias muy similares, por lo que, a priori, cualquiera de ellos podría utilizarse indistintamente para caracterizar la orientación uniaxial, o incluso un valor promedio entre los dos [174].

Según los índices de orientación A_{110} y A_{130} , el proceso de IM es el que produce un mayor nivel de orientación en MD. Los valores tan altos de estos índices son debidos a las estructuras shish-kebab de la piel, orientadas en MD. Los valores obtenidos para los procesos de EC y CM son bastante similares, por lo que se consideran que ambos procesos, en las placas y láminas de 1mm de espesor, no producen una orientación cristalina en la dirección del flujo de fundido.

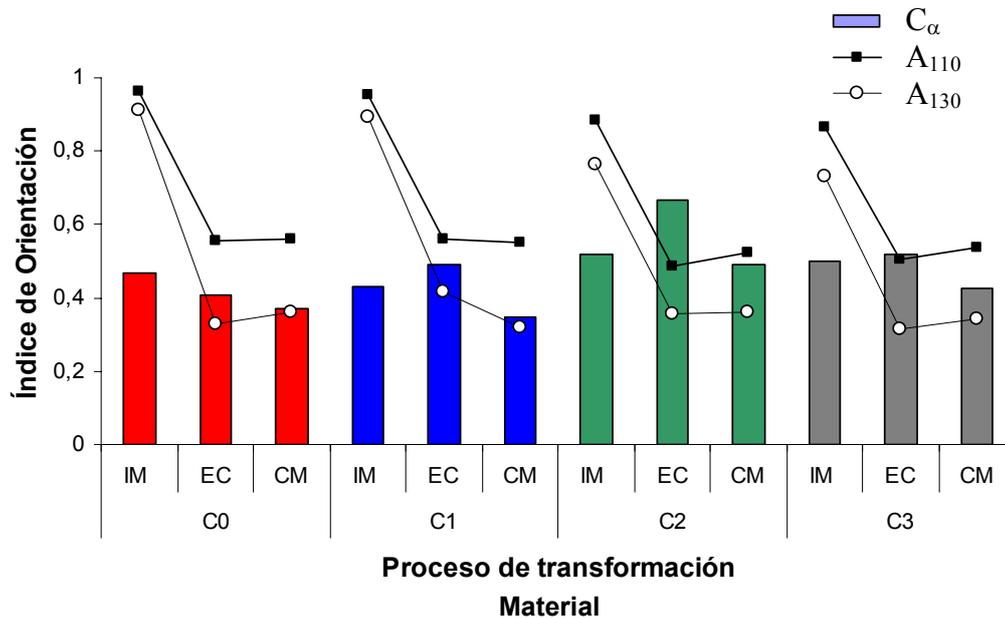


Fig. 4.42 Evolución de los índices de orientación C_α , A_{110} y A_{130} en función del proceso de transformación y del material.

Los índices de orientación A_{110} y A_{130} de las láminas extruidas son similares a los de las placas obtenidas por compresión, indicando que el material extruido no presenta una orientación preferencial en MD. Sin embargo, durante el proceso de calandrado se produce una reducción del espesor del material desde los labios de la boquilla (1.3 mm) hasta el espesor final (1.0 mm) por acción del estiramiento y compresión de los rodillos. Este proceso, combinado con el enfriamiento de los rodillos atemperados debería producir estructuras parcialmente orientadas. Este razonamiento se ve respaldado por los resultados experimentales ya que:

- La caracterización a fractura de las láminas extruidas mostró diferencias entre las direcciones de ensayo MD y TD.
- Al comparar los valores de C_α obtenidos por EC y por CM en la Fig. 4.42 se observa que los valores obtenidos en las láminas extruidas son mayores que en las placas comprimidas.
- La presencia de fase β (Fig. 4.40) sin agentes nucleantes específicos sólo se explica por un enfriamiento en condiciones de cizalla.

Estas observaciones indican que sí existe un cierto nivel de orientación cristalina en las láminas. Los valores de C_α obtenidos indican que esta orientación es de tipo transversal al flujo de fundido, y posiblemente tenga su origen en el doble efecto de la presión ejercida por la calandra y el estiramiento de los rodillos.

4.4.2. Relación estructura-propiedades

Influencia de la estructura en las propiedades mecánicas

Para evaluar la relación existente entre las propiedades mecánicas y las variables morfológicas, se han representado en gráficos de dispersión los valores de σ_y y E (en MD y TD) con respecto a cada variable. En la Fig. 4.43 se presenta uno de estos gráficos como ejemplo.

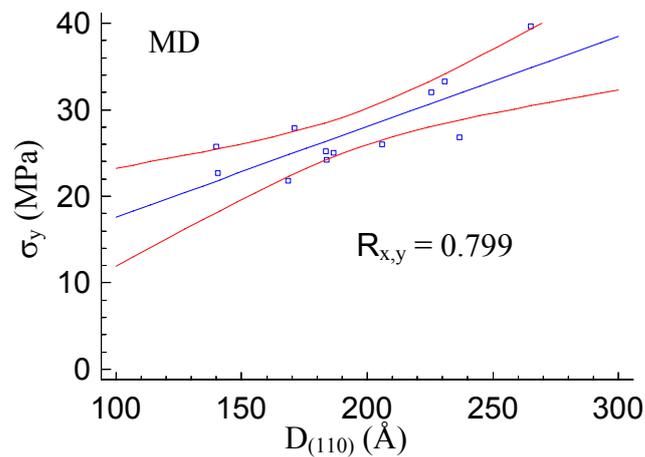


Fig. 4.43 Correlación entre la tensión a cedencia (σ_y) y el espesor cristalino perpendicular al plano (110) para el material C1 en MD. Las líneas externas marcan los límites de probabilidad del 95%.

A partir de estas representaciones es posible calcular un coeficiente de correlación de variables, $R_{x,y}$ definido como:

$$R_{x,y} = \frac{COV(X,Y)}{\delta_x \cdot \delta_y} \quad (4.5)$$

Donde $COV(X,Y)$ es la covarianza de la variable X y la propiedad de estudio Y ; δ_x y δ_y son las desviaciones típicas de los grupos de valores que se comparan. En este caso, X

corresponde a los parámetros morfológicos y estructurales e Y a las propiedades obtenidas de los ensayos de tracción. El valor del coeficiente de correlación ($R_{x,y}$) está comprendido entre -1 y 1 , siendo estadísticamente más probable la relación lineal entre X e Y cuanto mayor sea su valor absoluto. La tabla 4.16 muestra, como ejemplo, los valores de $R_{x,y}$ entre los diferentes parámetros y la propiedad σ_y evaluada en MD.

Tabla. 4.16 Coeficientes de correlación ($R_{x,y}$) entre los parámetros morfológicos y estructurales y la tensión a cedencia (σ_y) evaluada en MD para los cuatro materiales.

Variable	H0	C1	C2	C3	promedio
D₁₁₀	0,66	0,80	0,76	0,77	0,747
A₁₃₀	0,56	0,60	0,77	0,90	0,708
χ_c	0,79	0,69	0,61	0,69	0,695
D₀₄₀	0,59	0,57	0,79	0,63	0,645
A₁₁₀	0,51	0,46	0,66	0,85	0,619
D₁₃₀	0,68	0,70	0,73	0,35	0,615
T_m (piel)	0,41	0,12	0,28	0,31	0,281
β^*_{300}	0,44	0,35	-0,09	0,22	0,228
T_m (núcleo)	0,35	-0,10	0,08	0,57	0,223
f_p	0,09	0,66	0,29	-0,18	0,216
χ_d (piel)	0,36	0,53	0,09	-0,25	0,184
T_{onset} (núcleo)	0,04	0,22	0,26	0,02	0,134
χ_d (núcleo)	0,33	0,22	-0,15	-0,01	0,098
T_{onset} (piel)	-0,12	0,39	0,30	-0,26	0,077
C_{α}	-0,31	-0,41	-0,54	0,07	-0,300

Para discernir cuáles de estos parámetros tiene mayor influencia, se calculó el promedio de los índices de correlación de los cuatro materiales, como se muestra en la Tabla 4.16.

Los parámetros con mayores índices de correlación con las propiedades mecánicas son:

$$\sigma_y \text{ MD: } D_{(110)} > A_{130} > \chi_c \text{ (ejemplo mostrado en tabla 4.16)}$$

$$\sigma_y \text{ TD: } \chi_c > D_{(110)} > A_{110} > C_\alpha$$

$$E \text{ (MD): } A_{130} > \chi_c > D_{(110)}$$

$$E \text{ (TD): } A_{130} > \chi_c > D_{(110)} > C_\alpha$$

En esta selección de variables, hay que tener en cuenta que para no duplicar parámetros, sólo se han indicado los índices de orientación y de tamaño cristalino que presentaban un mayor coeficiente de correlación.

De estos resultados se pueden extraer las siguientes afirmaciones:

- Los parámetros con mayor influencia en las propiedades mecánicas son el índice de cristalinidad (determinado por WAXS), el tamaño de los cristales en el plano (110) y el índice de orientación A_{130} .
- La variable C_α muestra una mayor influencia en las propiedades mecánicas analizadas en TD que en MD.
- No se aprecian tendencias claras de los valores de E ni de σ_y con respecto al índice de contenido de β -PP.

Cabe mencionar que el índice A_{110} presenta índices de correlación bastante similares a los del A_{130} , aunque algo inferiores. Lo mismo ocurre con los espesores cristalinos $D_{(110)}$ y $D_{(130)}$. Con respecto a la escasa correlación entre las propiedades mecánicas y el contenido de fase β se atribuye a la poca concentración de esta fase presente en las muestras (inferior al 10% en todos los casos). numerosos trabajos muestran que éste es un parámetro que influye bastante en el comportamiento mecánico a tracción, cuando se encuentra en porcentajes elevados [116, 149, 203].

Influencia de la estructura en el comportamiento a fractura

Cuando se analizaron los parámetros de fractura en los apartados de inyección y extrusión, se observó que éstos variaban en función del grado de orientación del material. Esta conclusión se alcanzó al comprobar que:

- Los parámetros de fractura (e incluso los tipos de fractura) de las láminas extruidas e inyectadas eran diferentes entre MD y TD
- Conforme disminuían los índices de orientación (por el aumento del espesor o de la fluidez del material) se reducían las diferencias entre los parámetros obtenidos en MD y TD.

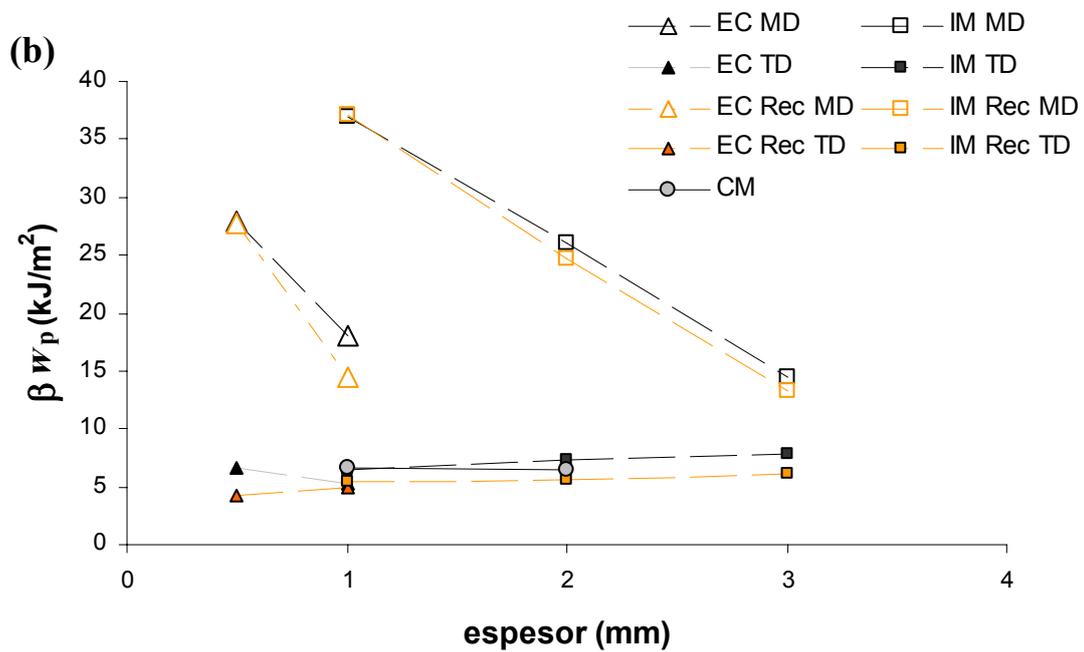
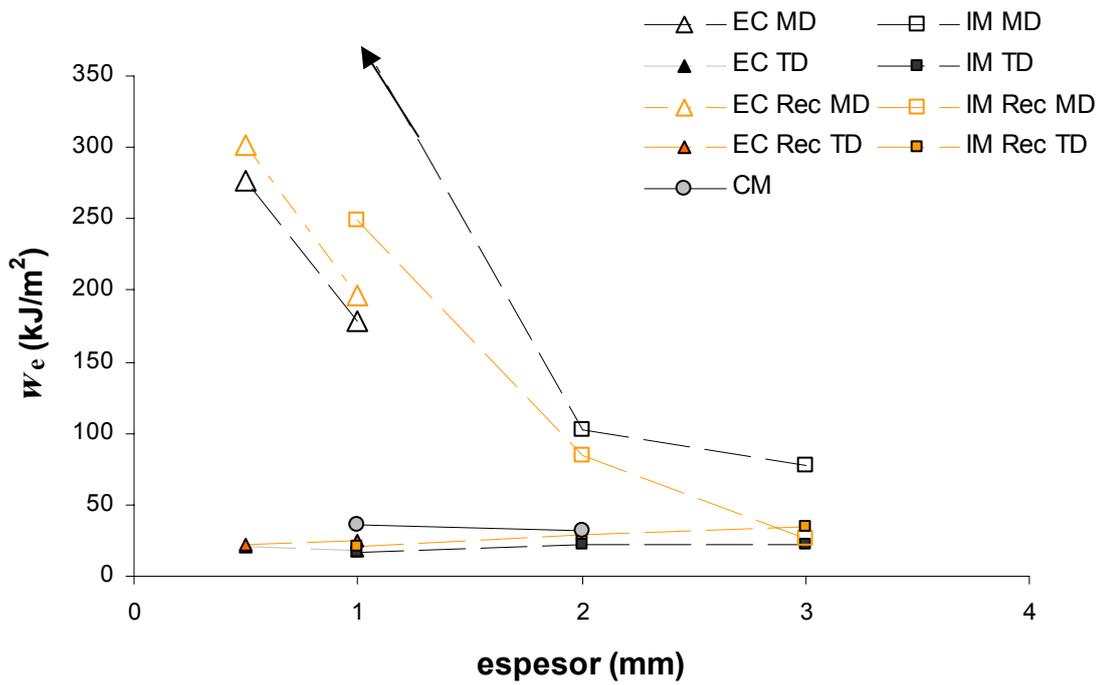


Fig. 4.44 Parámetros de fractura del material C1 en función del espesor, considerando todos los procesos de transformación: (a) trabajo esencial específico, w_e (b) término plástico, βw_p

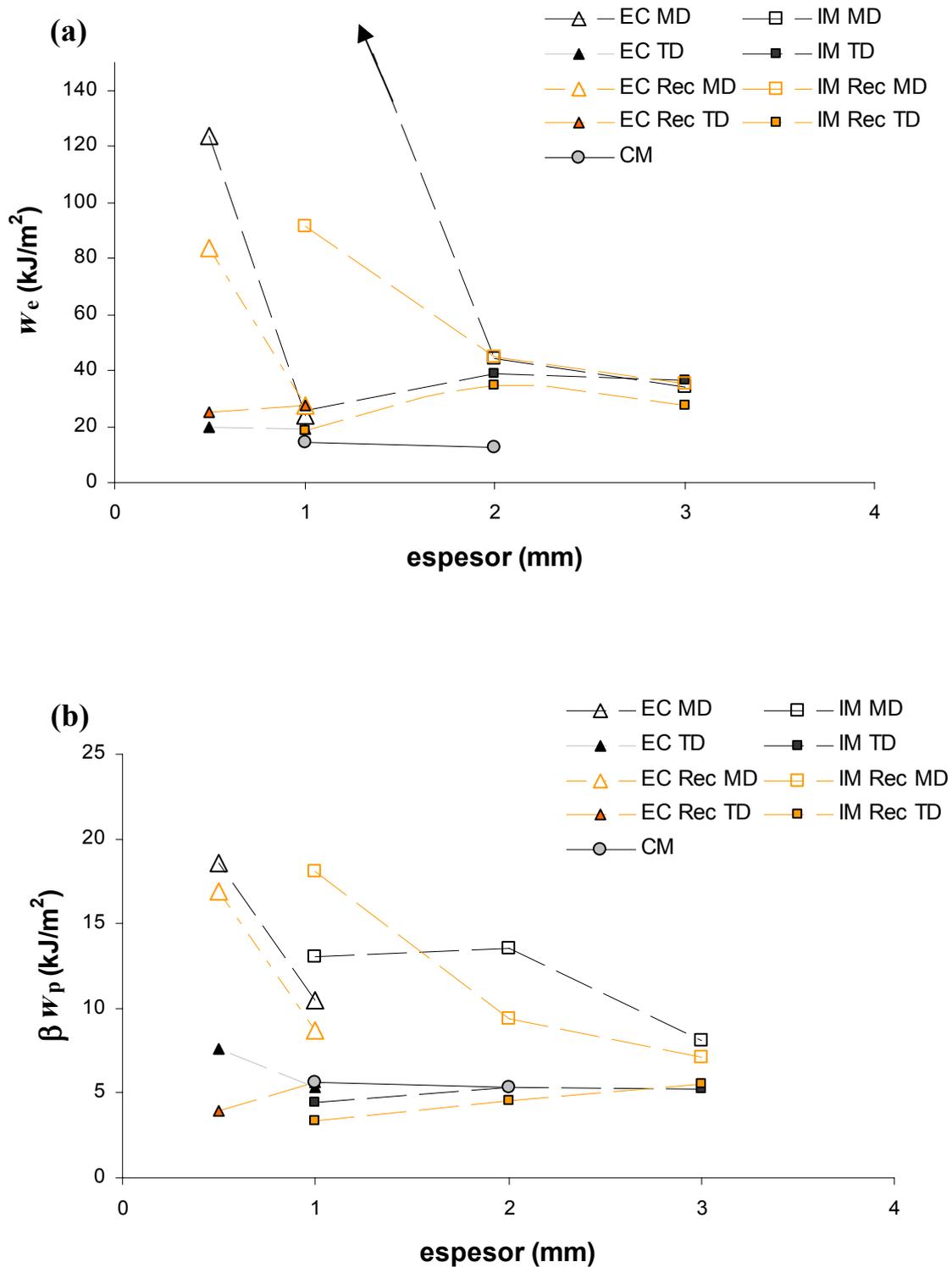


Fig. 4.45 Parámetros de fractura del material C2 en función del espesor, considerando todos los procesos de transformación: (a) trabajo esencial específico, w_e (b) término plástico, βw_p

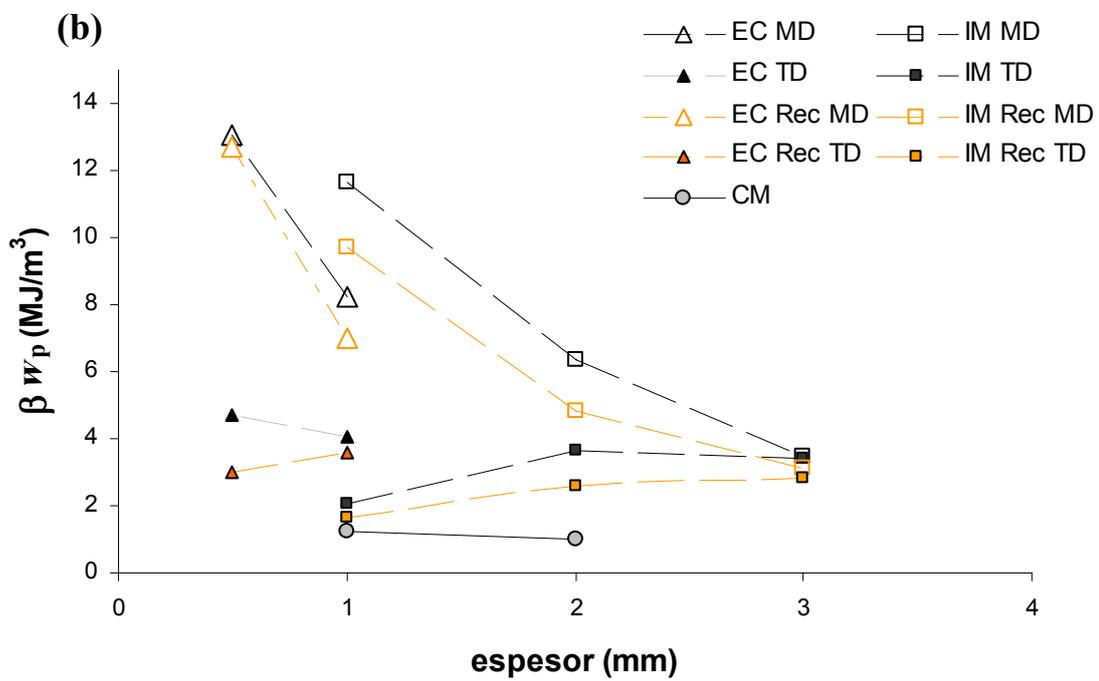
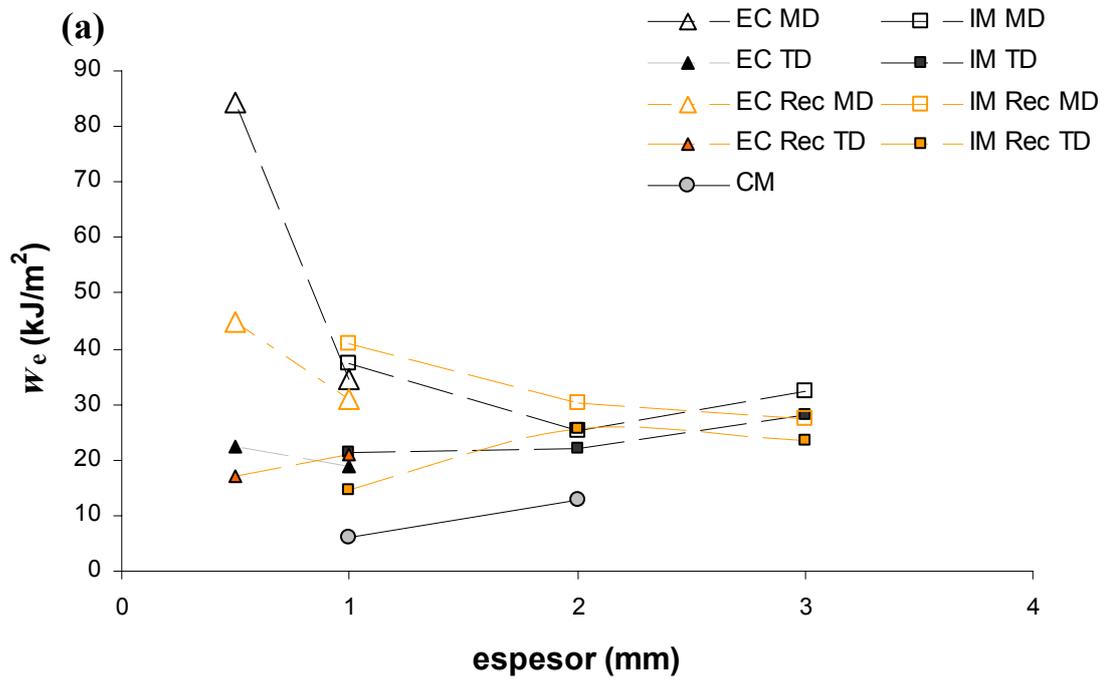


Fig. 4.46 Parámetros de fractura del material C3 en función del espesor, considerando todos los procesos de transformación: (a) trabajo esencial específico, w_e (b) término plástico, βw_p

Estas observaciones se pueden comprobar en las gráficas de las Fig. 4.44, 4.45 y 4.46 donde se muestran los parámetros de fractura obtenidos con todos los procesos de transformación para el material C1. Las gráficas correspondientes a los materiales C2 y C3 se encuentran en el Anexo I.

Anteriormente se vio que las placas de 1mm de espesor obtenidas por IM presentaban una mayor orientación inducida por el proceso, que la de las láminas obtenidas por EC. Para analizar la influencia de la morfología inducida en las propiedades a fractura se intentó repetir el análisis de correlación de variables que se llevó a cabo con las propiedades mecánicas. Sin embargo, los resultados no permiten concluir qué variables son más influyentes en los parámetros de fractura, ya que los coeficientes de correlación obtenidos son muy bajos. En la Fig. 4.47 se muestra una gráfica de dispersión de puntos empleada para el análisis de covarianza entre los valores de trabajo esencial y el índice de orientación A_{110} para el material C1 en MD.

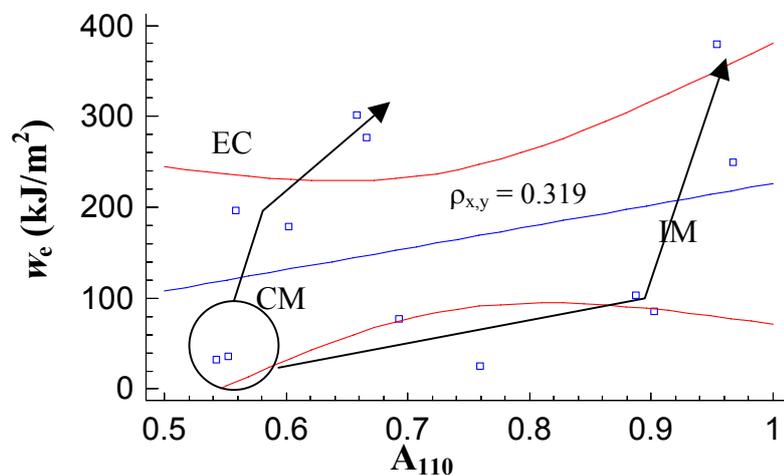


Fig. 4.47 Diferente evolución del trabajo esencial de fractura con respecto al índice de orientación A_{110} según el proceso de transformación para el material C1 (a) MD (b) TD

Al analizar esta gráfica en la Fig. 4.47, se aprecia que aunque los valores de w_e aumentan con el índice de orientación, no lo hacen de la misma manera para las placas inyectadas y las extruidas. Estas diferentes tendencias, indicadas con flechas en la figura, son las responsables de los bajos índices de correlación en el análisis de covarianza.

Así pues, aunque parece evidente una relación entre la orientación y los parámetros de fractura, ésta no se puede describir con un único parámetro, como muestra el fallo del análisis de covarianza. Otra alternativa para analizar la variación de los parámetros de fractura es mediante el empleo de representaciones gráficas multivariantes. El método consiste en utilizar gráficos tridimensionales, representando los parámetros de fractura en el eje z frente a una pareja de variables, en los ejes x e y, y ajustar los puntos a la ecuación de un plano. Para realizar el ajuste matemático al plano entre las propiedades y las variables morfológicas, se consideró como aproximación que las relaciones eran lineales. La evaluación de la correlación entre variables se llevó a cabo a través de los coeficientes de correlación obtenidos para los ajustes de los puntos al plano.

Con este método se puede evaluar el efecto combinado de varias variables, tal y como se puede observar en la Fig. 4.48. Para los valores obtenidos en MD se comprobó que la pareja de variables que mejor ajusta a los parámetros de w_e es la formada por los índices A_{110} y fracción de piel (f_p) mientras que para los valores obtenidos en TD ésta corresponde a las variables χ_d y C_α .

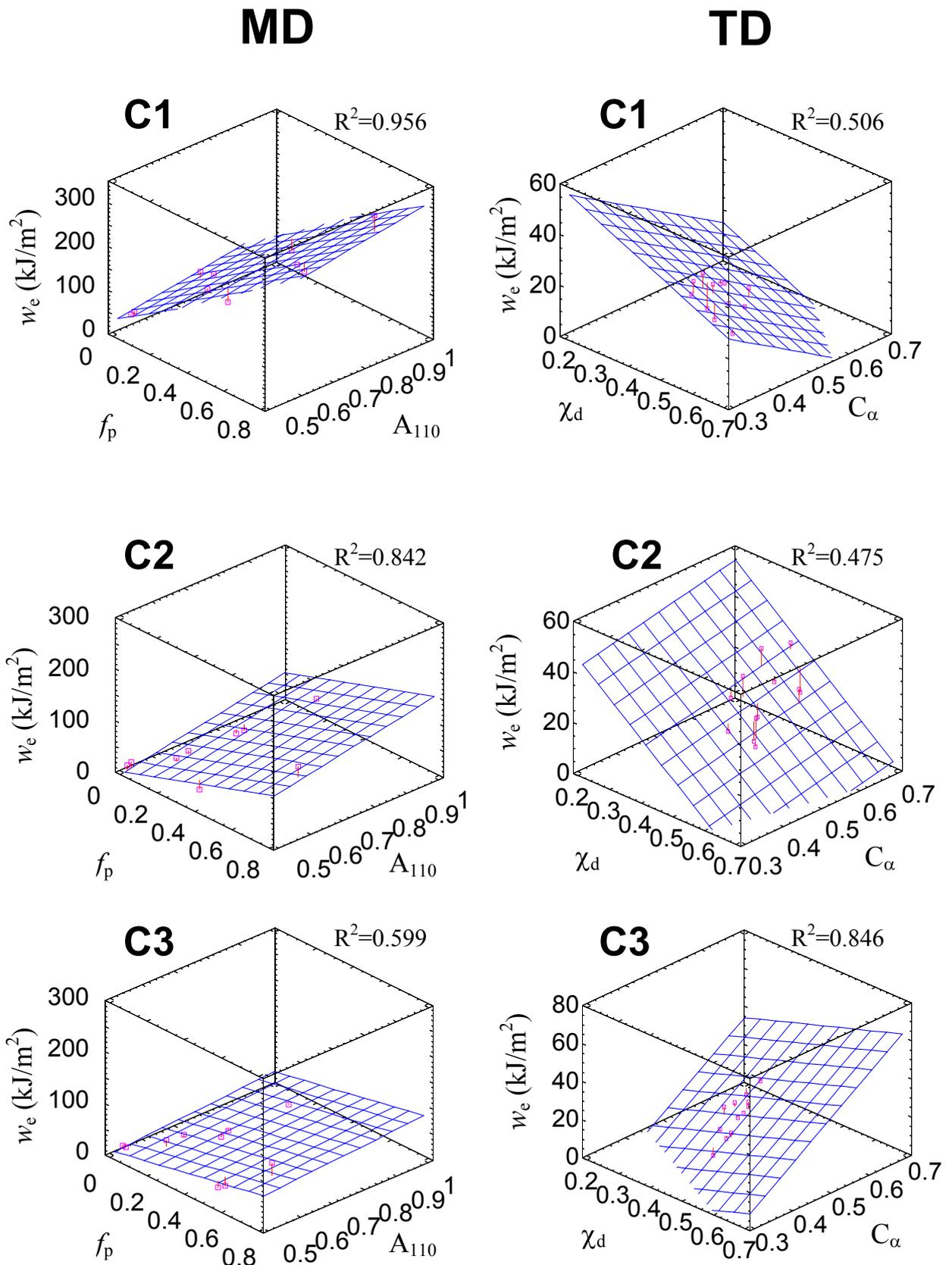


Fig. 4.48 Representación del trabajo específico esencial de fractura en función de múltiples parámetros: f_p y A_{110} en MD y χ_d y C_α en TD. R^2 es el coeficiente de regresión del ajuste por mínimos cuadrados entre el plano y los puntos.

Se puede apreciar en la Fig. 4.48 que los valores de w_e tienden a aumentar en MD cuando la fracción de piel aumenta o cuando aumenta el índice de orientación. La piel orientada actúa como refuerzo, aumentando la tenacidad de las placas y láminas. Estas tendencias disminuyen al aumentar el contenido de etileno.

Cuando se analiza la evolución de la tenacidad en TD al aumentar el grado de cristalinidad, para el C1 y C2 los valores de w_e disminuyen mientras que para el C3 aumentan. La evolución de la tenacidad conforme aumenta el índice C_α también muestra variaciones según el contenido de etileno, encontrando que los valores de w_e disminuyen para el C1 mientras que para los copolímeros con mayor contenido de etileno (C2 y C3) aumentan.

Estas tendencias podrían ser atribuibles al balance de la fracción cristalina y de la densidad de moléculas de enlace entre las estructuras cristalinas. De manera que, en estos materiales, cuando el porcentaje de cristalinidad es inferior al 40% (aproximadamente), un aumento de la fracción cristalina eleva la tenacidad, mientras que si el porcentaje de fracción cristalina es superior a 40%, un aumento de la misma reduce la densidad de moléculas de enlace provocando un descenso de la tenacidad (ver Fig. 4.19 en apartado 4.1.1.2) [30, 31, 150].

El índice C_α está fuertemente relacionado con las estructuras cristalinas orientadas en TD. En el caso de los materiales C2 y C3, con menores índices de cristalinidad, un aumento de C_α aumenta la tenacidad en TD. En el caso del material C1, que presenta índices de cristalinidad más elevados que C2 y C3, la tenacidad desciende, atribuyendo este fenómeno a un descenso de las moléculas de enlace entre las estructuras cristalinas orientadas en TD.

Se puede concluir que los parámetros morfológicos y estructurales están interrelacionados y presentan efectos cruzados. Con esta aproximación estadística, se ha intentado generalizar la tenacidad de las placas en función de parámetros morfológicos y estructurales. En MD los resultados son bastante coherentes en los tres materiales, mientras que en TD los efectos cruzados entre parámetros interrelacionados impiden

formular una tendencia que permita predecir la tenacidad de otros materiales.

4.4.3. Conclusiones de la relación proceso-estructura-propiedades

La morfología inducida en el proceso de transformación depende básicamente de dos factores:

- El nivel de orientación molecular.
- La velocidad de enfriamiento.

La combinación de estos dos factores da lugar a diferentes morfologías en las placas y láminas. El comportamiento reológico del material en las condiciones de temperatura y de cizalla del proceso determina el nivel de orientación que se desarrolla. Mediante las técnicas de MLP, DSC y WAXS se han podido caracterizar estas morfologías con una serie de índices para representar, entre otros aspectos, la fracción de piel y núcleo, el grado de cristalinidad y la orientación de las estructuras cristalinas.

El comportamiento mecánico y a fractura depende de la estructura originada durante el proceso de transformación. Las propiedades mecánicas presentan relaciones directas entre los índices de orientación, espesores cristalino e índices de cristalinidad. El comportamiento a fractura no presenta aparentemente relaciones directas entre los parámetros de fractura y las variables morfológicas. Se han propuesto una serie de relaciones entre diferentes variables para explicar la evolución de la tenacidad en MD y en TD. En MD, la orientación paralela al flujo de fundido y la fracción de piel son las variables que determinan en mayor medida la tenacidad. En TD la tenacidad está más influenciada por el grado de cristalinidad y el índice de orientación epitaxial, aunque las relaciones son más complejas que para el comportamiento mecánico.

4.5. Extrusión Multicapa

Selección de sistemas

Con los materiales H0, C1 y C3 se prepararon por coextrusión láminas multicapa de 500 micras de espesor nominal total. Las configuraciones de los sistemas que se prepararon con estos materiales fueron de dos capas (AB) y de tres capas (ABA'). Para los filmes bicapa se persiguió que cada capa tuviera 250 μm de espesor, mientras que en los tricapa el objetivo fue de 125 μm para las capas externas y 250 μm para la interna.

Para facilitar la comparación de los resultados, se mantuvieron constantes en todos los sistemas las condiciones de proceso (perfiles de temperaturas en husillos y cabezal de extrusión, temperatura de rodillos y velocidad de calandra) exceptuando la velocidad de giro de los husillos. Mientras se producían las láminas, se obtenían muestras para determinar el espesor de cada capa. Una vez determinado, se variaban las velocidades de los husillos para acercarse a los espesores establecidos en los objetivos iniciales.

Los espesores de cada capa se determinaron a partir de la zona central de las muestras, preparando cortes transversales de 20 μm de espesor y observándolos con un microscopio de transmisión con luz polarizada. A partir de las micrografías obtenidas, como la que se muestran en la Fig. 4.49(a), y del espesor total de la lámina, medido con un micrómetro, se pudo calcular el espesor de cada capa.

Todos las láminas mostraron intercaras continuas entre las capas, a excepción de los sistemas C1-C3-C1 y H0-C3-H0, (este último se muestra en la Fig. 4.49-b) en los que se produjeron fenómenos de inestabilidad de flujo interfacial y de encapsulación viscoelástica.

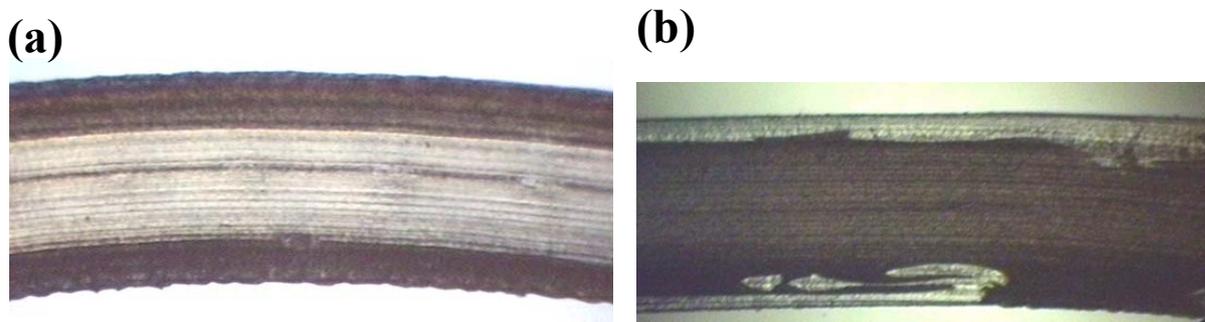


Fig. 4.49 Micrografías obtenidas por MLP de la zona central de los filmes C3-C1-C3 (a) y H0-C3-H0 (b).

En la tabla 4.17 se resumen todos los sistemas producidos, indicando los espesores de cada capa determinados por MLP.

Tabla 4.17 Sistemas multicapa producidos por coextrusión.

Sistema	Espesor (μm) Capa A	Espesor (μm) Capa B	Espesor (μm) Capa A'	Espesor total (μm)
C1-H0	241	275	-	516
C1-H0-C1	89	386	73	547
H0-C1-H0	111	325	88	524
H0-C3	311	205	-	511
C3-H0-C3	136	280	96	512
H0-C3-H0	Encapsulación viscoelástica			
C1-C3	334	182	-	500
C1-C3-C1	Inestabilidad de flujo interfacial			
C3-C1-C3	139	263	108	510

Los comportamientos a fractura en MD y TD se evaluaron en todos los sistemas que no presentaron inestabilidades interfaciales. Inicialmente, se emplearon únicamente tres probetas con longitudes de ligamento de 5, 10 y 15mm. Estos ensayos preliminares sirvieron para determinar el tipo de fractura correspondiente a cada sistema y así seleccionar la mejor combinación de capas susceptible de ser estudiada por el método EWF. La Tabla 4.18 muestra estos resultados.

Tabla 4.18 Tipos de fractura encontrados en los ensayos preliminares.

Sistema	D_L	MD Tipo de fractura	D_L	TD Tipo de fractura
C1-H0	1.91	Estricción	0.48	Post-cesencia
C1-H0-C1	0.99	Post-cesencia	0.87	Post-cesencia
H0-C1-H0	0.93	Post-cesencia	0.91	Post-cesencia
C1-C3	1.13	Enromamiento	0.82	Post-cesencia
C3-C1-C3	4.92	Estricción	0.35	Post-cesencia*
H0-C3	1.67	Estricción	0.08	Inestabilidad dúctil
C3-H0-C3	>7	Estricción	0.08	Inestabilidad dúctil

*Propagación de grieta irregular.

En estos ensayos preliminares se identificaron cuatro tipos de fractura: crazing, post-cesencia, enromamiento y estricción. Se puede comprobar en la tabla 4.18 que los sistemas que combinan los materiales H0 y C1 son los que permiten el estudio de las propiedades a fractura, pudiendo ser evaluados mediante EWF casi todos los sistemas monocapa (en el apartado 4.2), bicapa y tricapa. Del resto de sistemas multicapa, sólo el bicapa C1-C3 es analizables mediante el EWF. Así pues, las combinaciones de los materiales H0 y C1 fueron las seleccionadas para realizar un estudio en detalle de sus propiedades.

Otro aspecto que cabe destacar son las diferencias observadas en la forma del frente del flujo de fundido al salir de la boquilla. Estas se evidenciaron al añadir pequeñas cantidades de colorante (masterbatch) a la granza al final de la producción de las láminas multicapa, encontrando que para el (H0-C1) la forma del frente era parabólica (Fig. 4.50-a), mientras que en los sistemas tricapa (C1-H0-C1 y H0-C1-H0) el frente presentó un “valle” en el centro (Fig. 4.50-b).

Con el fin de comprobar si hay una relación entre la forma del frente del flujo de extrusión y las propiedades mecánicas, se troquelaron probetas halterio de la zona central y lateral en la dirección paralela a MD, como se indica en la Fig. 4.50.

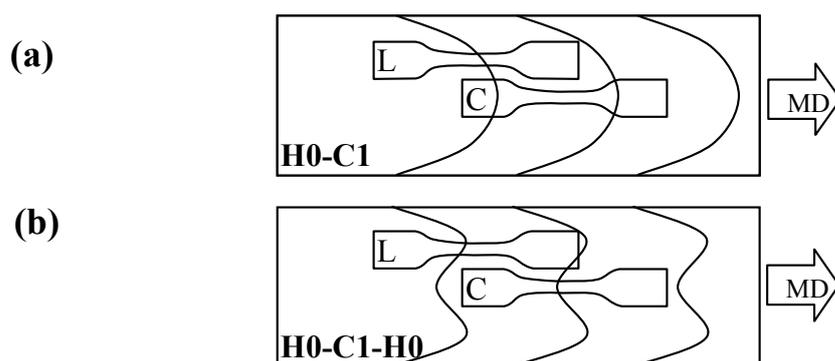


Fig. 4.50 Esquema indicando la forma de los frentes de flujo obtenidos durante la extrusión de los sistemas bicapa (a) y tricapa (b), indicando las zonas donde se obtuvieron las probetas laterales (L) y centrales (C).

Caracterización estructural de los sistemas multicapa

La caracterización estructural de los filmes multicapa se llevó a cabo por difracción de rayos X a grandes ángulos. Los difractogramas que se obtuvieron se muestran en la Fig. 4.51, donde destacan la similitud de los espectros de los sistemas monocapa (H0 y C1) con el bicapa (H0-C1), por un lado, y por otro lado de los sistemas tricapa (H0-C1-H0 y C1-H0-C1). Esta similitud se basan en las alturas relativas de los picos correspondientes a los planos (110) y (040) con respecto a los picos de los (111) y (131). Con estos difractogramas se pudo determinar los índices de cristalinidad χ_c y de orientación A_{110} , A_{130} C_α . La tabla 4.19 resume los valores encontrados.

Tabla 4.19 Parámetros de cristalinidad y orientación de los filmes multicapa y monocapa.

Sistema	χ_c	A_{110}	A_{130}	C_α
H0	0.55	0.67	0.50	0.49
C1	0.50	0.67	0.54	0.47
C1H0	0.48	0.67	0.58	0.46
C1H0C1	0.44	0.57	0.46	0.38
H0C1H0	0.42	0.57	0.48	0.38

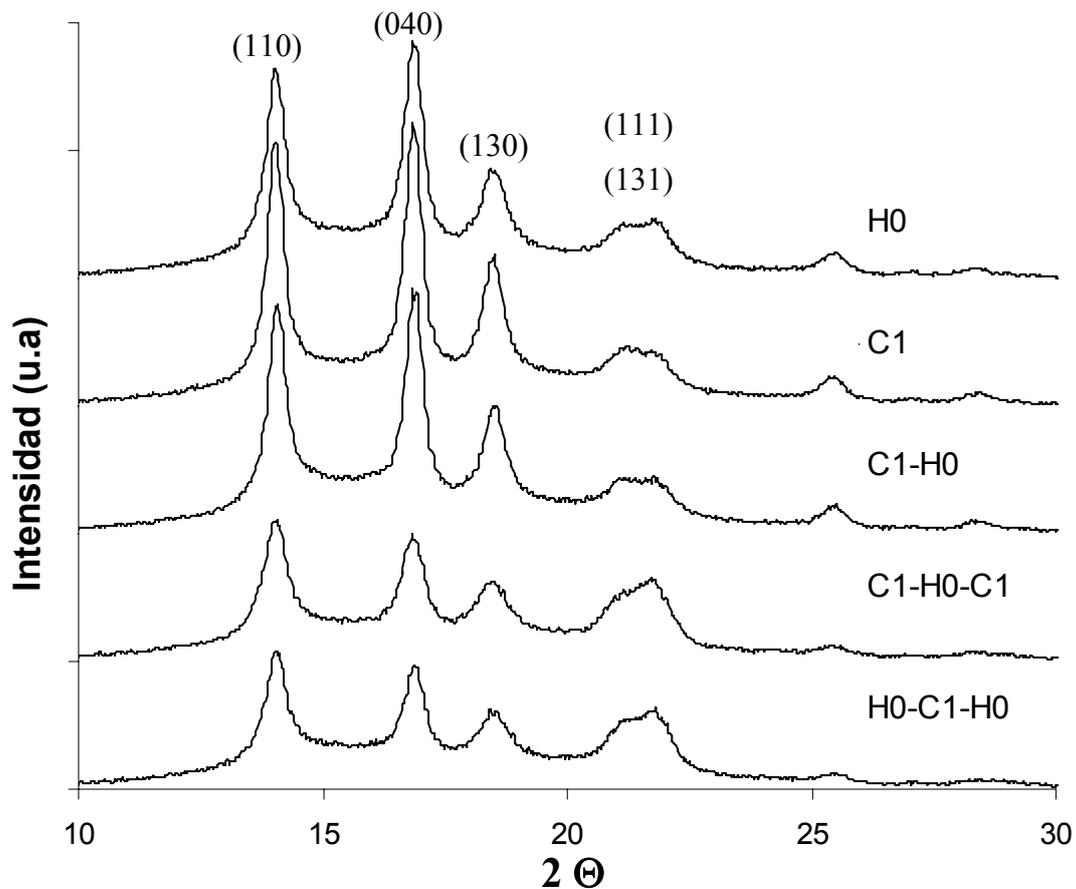


Fig. 4.51 Espectros de difracción correspondientes a los sistemas analizados. Entre paréntesis se indican los planos correspondientes a los picos de difracción.

Observando los valores de los índices de cristalinidad que se muestran en la tabla 4.19, se puede observar que éstos se ordenan de la manera siguiente:

$$\chi_c (\text{H0}) > \chi_c (\text{C1}) > \chi_c (\text{H0-C1}) > \chi_c (\text{C1-H0-C1}) \approx \chi_c (\text{H0-C1-H0})$$

La reducción de χ_c al pasar de H0 a C1 se atribuye a la introducción de los bloques de etileno, como ya se comentó en apartados anteriores. En el resto de sistemas se observa que χ_c disminuye conforme aumenta el número de capas. Al haber sido procesadas todas las láminas en las mismas condiciones de temperatura, este descenso de los índices de cristalinidad se puede atribuir a que en las interfaces de los sistemas multicapa exista una proporción más elevada de fase amorfa que en el interior de cada capa. Así, al haber más interfaces, la fracción cristalina disminuye.

Con respecto a los índices de orientación, éstos son bastante similares en los filmes monocapa y bicapa y disminuyen para los sistemas tricapa. El sistema más orientado sería el H0-C1, seguido por los sistemas monocapa, C1 y H0, presentando los sistemas tricapa una estructura muy poco orientada (con valores de A_{110} y C_α similares a los obtenidos en las placas obtenidas por CM).

Caracterización mecánica.

Lo primero que se observó al ensayar las probetas troqueladas en la dirección MD es que según procedieran de la zona central o de la zona lateral su comportamiento era diferente, como se puede observar en la Fig. 4.52. Se encontró que los valores máximos de resistencia a la tracción en los sistemas bicapa corresponden a las probetas troqueladas en la zona central, mientras que para los sistemas tricapa lo son las probetas troqueladas en la zona lateral. Relacionando la mayor o menor resistencia a la tracción de las probetas laterales y centrales con diferentes niveles de orientación, se puede establecer una correspondencia entre el avance del frente de flujo y el nivel de orientación.

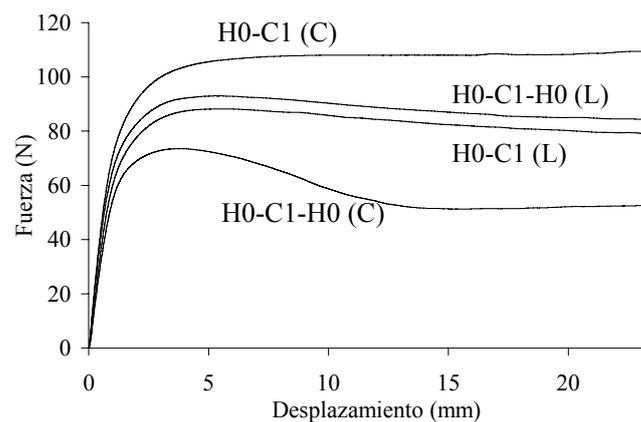


Fig. 4.52 Curvas F-d obtenidas de ensayos a tracción de las probetas centrales (C) y laterales (L) de los sistemas H0-C1 y H0-C1-H0 .

Por otra parte, en la Tabla 4.20 se muestran los resultados de módulo elástico (E) y tensión de cedencia (σ_y) obtenidos en la zona central (C) de los sistemas preparados. En esta tabla se observa que los sistemas coextruidos, en términos generales, aun

desarrollando menores niveles de cristalinidad que los sistemas monocapa, no presentan una pérdida de las propiedades mecánicas. De hecho, el sistema bicapa H0-C1 es el que presenta los mayores valores de E y σ_y tanto en MD como en TD.

Tabla 4.20 Valores de las propiedades mecánicas obtenidos para los diferentes sistemas.

Sistema	E (GPa)		σ_y (MPa)	
	MD	TD	MD	TD
H0	1.44±0.1	1.37±0.02	26.2±0.4	23.1±0.3
C1	1.47±0.06	1.32±0.04	25.2±0.6	21.5±0.2
H0-C1	1.95±0.07	1.54±0.07	35.6±0.1	23.8±0.3
H0-C1-H0	1.45±0.05	1.51±0.02	23.4±0.2	23.6±0.1
C1-H0-C1	1.53±0.07	1.43±0.03	25.8±0.2	25.5±0.3

Si comparamos los valores en MD y en TD para cada sistema, vemos que son muy diferentes entre sí para el material bicapa, algo menos para los monocapa y se aproximan bastante entre sí en los tricapa. Estos valores corroboran los niveles de orientación determinados por WAXS.

Caracterización a Fractura.

Los ensayos preliminares permitieron identificar los diferentes tipos de fractura, encontrando para los sistemas basados en los materiales H0 y C1 los tipos estricción, crazing y post-cedencia.

En las probetas ensayadas que presentaron el tipo de fractura de estricción, se observó mediante MEB el fenómeno de desviación de grieta junto a la entalla, similar a los encontrados en los sistemas de un sólo componente (mecanismo de Cook-Gordon [191]). En la Fig. 4. 53 se presenta como ejemplo una micrografía correspondiente al sistema H0-C1 (MD), donde se puede apreciar cómo la superficie de fractura se propaga dentro la zona plástica.

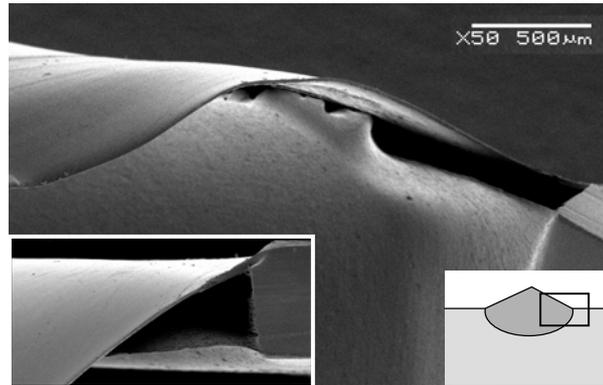


Fig. 4.53 Micrografía MEB revelando la invasión de la zona de fractura en la zona plástica (H0-C1 MD).

Se observa también, que en los sistemas multicapa de H0 y C1 ensayados en TD no aparece el comportamiento frágil asociado a la inestabilidad dúctil del material H0. Esta ausencia de comportamiento frágil puede ser consecuencia de factores de diferente naturaleza:

- que las capas de C1 actúen como refuerzo impidiendo la propagación inestable de grieta en la capa del H0.
- que sea consecuencia de la reducción del espesor de la capa de H0, con un tipo de fractura post-cedencia en filmes de espesor igual o inferior a 200 μm [17].
- que sea consecuencia de la disminución de la orientación de la capa de H0 en los sistemas multicapa.

En la zona plástica del sistema H0-C1 (Fig. 4.54-a) se pueden observar algunas grietas que indican que el material H0 presentaría un comportamiento frágil si no existiera una acción de refuerzo de la capa de C1. Sin embargo, en los sistemas tricapa, como el que se muestra en la Fig. 4.54 (b) no aparecen estas grietas, por lo que el comportamiento dúctil de estos sistemas no parece tener la misma naturaleza que en el caso del H0-C1.

A partir de los ensayos preliminares de los otros sistemas multicapa de H0 y C3 en los que sí que se dieron comportamientos de tipo inestabilidad dúctil (ver tabla 4.18), se puede descartar que el factor determinante sea únicamente la reducción del espesor de la capa de H0, ya que es similar en todos los casos. Por esta razón, se deduce que además

de la reducción del espesor, la menor orientación de los sistemas tricapa basados en los materiales H0 y C1 es la responsable del tipo de fractura. De ser así, variando las condiciones del procesado de los sistemas multicapa se podrían obtener sistemas empleando el H0 y otros materiales menos tenaces, con un comportamiento dúctil en TD.

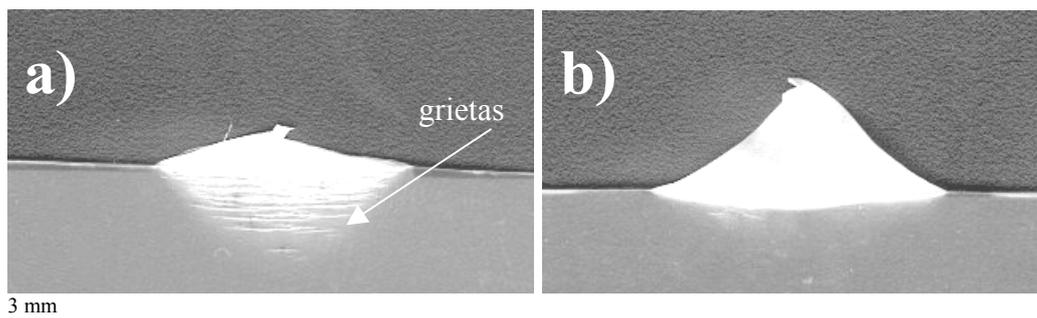


Fig. 4.54 Vista frontal de probetas ensayadas en TD, correspondientes a los sistemas H0C1 (a) y C1H0C1 (b) ($l = 15\text{mm}$).

Por otra parte, al realizar los ensayos preliminares con tres longitudes de ligamento, se obtuvo una estimación aproximada de los parámetros de fractura. Comparando estos parámetros de fractura procedentes de los ensayos preliminares con los que se determinaron empleando 15 longitudes de ligamento, se aprecia que en los sistemas que cumplen los criterios de aplicabilidad del método EWF, los valores preliminares se aproximan bastante a los parámetros definitivos. La Fig. 4.55 muestra esta buena concordancia, encontrando similares resultados en el resto de sistemas analizados.

En la tabla 4.21 se resumen los parámetros de fractura definitivos de los sistemas basados en H0 y C1. La comparación de los valores de w_e y βw_p en MD y en TD muestra de una manera más evidente que los resultados de la caracterización mecánica, que los filmes monocapa y bicapa están fuertemente orientados en MD. En los sistemas constituidos por tres capas, sin embargo, no se aprecia orientación.

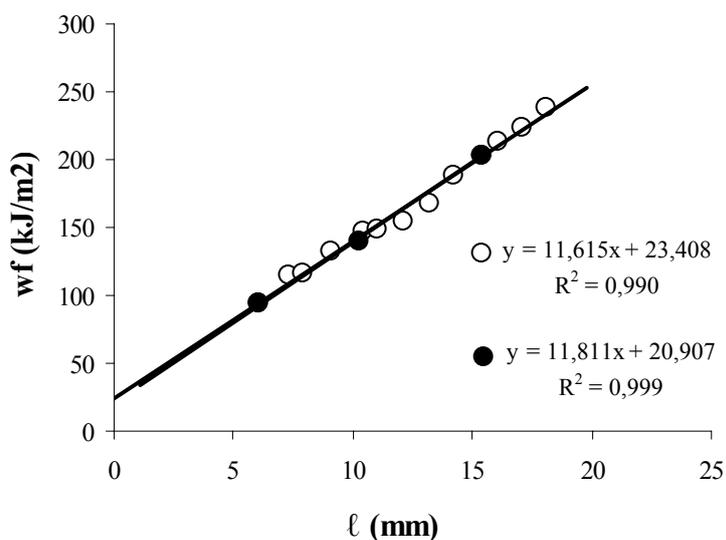


Fig. 4.55 Comparación de resultados de EWF preliminares (●) y definitivos (○) para el sistema H0-C1-H0 (MD).

Tabla 4.21 Parámetros de fractura de los sistemas producidos con los materiales H0 y C1. Los valores con fondo gris indican que el tipo de fractura es de “estricción”.

Sistema	Dirección de ensayo	w_c (kJ/m ²)	βw_p (MJ/m ³)
H0	MD	244±9	36.3±0.9
	TD	Frágil	
C1	MD	276±14	28.0±1.5
	TD	18.6±4	5.3±0.4
C1-H0	MD	345±30	23±2
	TD	24±3	4.7±0.2 ^b
C1-H0-C1	MD	33±4	11.7±0.3
	TD	26±4	10±0.3
H0-C1-H0	MD	23±5	11.6±0.4
	TD	30±2	9.8±0.1
H0 (200 μm)*		59±4	9,5±0.3
C1 (200 μm)*		52±4	9,1±0.3

* Obtenidos a partir de la referencia [17]

Cuando se analizan los parámetros de fractura de los sistemas ensayados en TD, que es la dirección en la que hay más casos analizables, se observa que:

- El término esencial (w_c) aumenta al aumentar el número de capas.

- El término plástico (βw_p) de los sistemas tricapa es superior a los sistemas de una y dos capas.

Este aumento de los parámetros de fractura al aumentar el número de capas podría ser debido al descenso de la orientación en la dirección MD, como ya se apreció con las placas inyectadas y las láminas extruidas.

En este punto se plantea la cuestión de si el comportamiento a fractura de un sistema coextruido se puede explicar a partir del comportamiento a fractura de las capas constituyentes. Si comparamos los parámetros de fractura de los sistemas tricapa con los obtenidos en filmes de 200 μm de espesor no orientados de los materiales H0 y C1 [17], se puede apreciar que los filmes presentan valores de w_e más elevados y términos plásticos algo inferiores. Estos resultados indican a priori que los parámetros de fractura de los sistemas multicapa no se ubican entre los de las capas constituyentes. Sin embargo, esta afirmación no se puede considerar concluyente, ya que aunque los filmes de 200 μm fueron ensayados en las mismas condiciones que los sistemas tricapa, no se puede garantizar que la estructura y morfología de éstos fuera la misma que la obtenida en los sistemas multicapa. Para poder obtener resultados determinantes sería necesario preparar sistemas monocapa de espesor similar a las capas de los sistemas multicapa y con morfologías similares

Mediante el análisis de las superficies de fractura se puede comprobar si cada capa tiene un comportamiento diferente en función del espesor o del sistema. En la Fig. 4.56 se muestran micrografías MEB del inicio de la fractura en todos los sistemas en TD. Se puede comprobar que el aspecto de la superficie de fractura del material C1 es el mismo en todos los sistemas en los que participa. En el caso del material H0 también se observa esta similitud, a excepción de la zona de rotura frágil (Fig. 4.56-b). Estos resultados indican que el comportamiento a fractura de estos sistemas no depende del espesor de cada capa entre 125 y 500 μm .

La técnica de MEB permitió, además, comprobar los espesores de cada capa, encontrando una buena coherencia con los resultados obtenidos por MLP, apreciando igualmente, una excelente cohesión en la intercara de los sistemas multicapa.

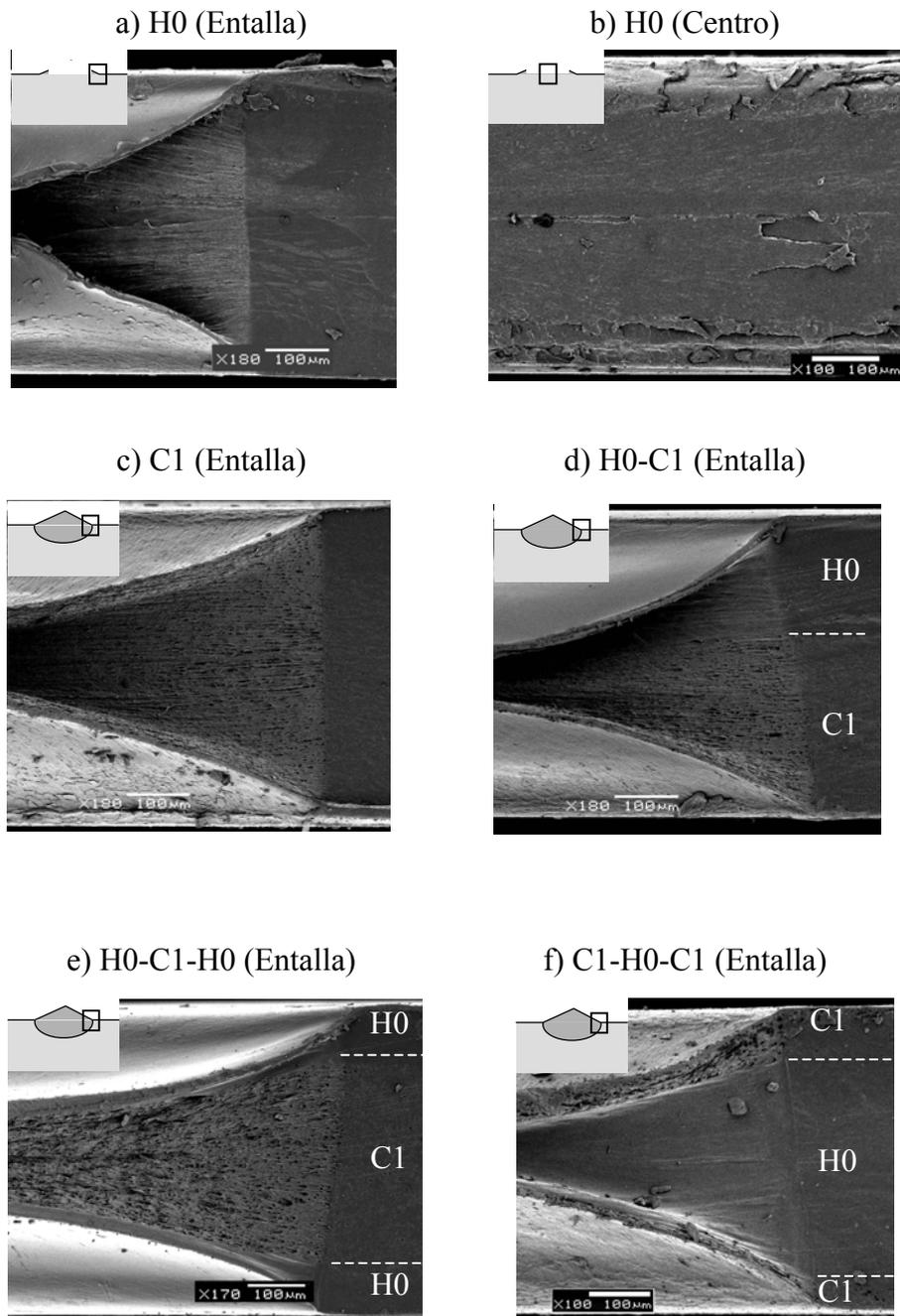


Fig. 4.56 Micrografías de la superficie de fractura de los filmes ensayados en TD, indicando de forma esquemática la zona de la probeta de donde se ha obtenido cada imagen y las intercaras de los sistemas multicapa.

Conclusiones de la extrusión multicapa

Se ha estudiado la aplicabilidad de la técnica EWF en sistemas multicapa obtenidos por coextrusión. Para seleccionar la mejor combinación de materiales se determinó el tipo de fractura que presentaba cada sistema mediante ensayos de fractura con tres probetas DDENT. Los sistemas compuestos por los materiales H0 y C1 fueron los que presentaron un mayor número de casos analizables por el EWF.

Basándose en estos ensayos, y en la observación de las probetas ensayadas, se proponen una serie de condiciones necesarias para que las propiedades a fractura de un sistema multicapa puedan ser analizadas por EWF:

- Que exista una buena adhesión entre las capas, con el fin de que la grieta no se propague entre éstas.
- Que el comportamiento a fractura del sistema sea de tipo post-cedencia.

En el caso de que una capa tenga un tipo de fractura frágil, si las capas dúctiles son lo bastante tenaces para evitar la propagación inestable de grieta, el método EWF se puede aplicar, siempre que el sistema resultante presente un comportamiento de tipo post-cedencia.

La producción de los sistemas bicapa y tricapa presentó diferencias en el frente del flujo de fundido, que se tradujeron en diferentes niveles de orientación en el centro de las láminas. El análisis estructural mediante WAXS y el comportamiento mecánico que presentaban los sistemas en MD y en TD confirmaron que la zona central del sistema bicapa (al igual que los monocapas) presentaba una orientación preferencial paralela al flujo de fundido. Las zonas centrales de los sistemas tricapa, sin embargo, no mostraron orientación.

El método de EWF ha puesto de manifiesto que en los sistemas constituidos por los materiales H0 y C1, la coextrusión mejora las propiedades a fractura.

*Un sutil pensamiento erróneo puede dar
lugar a una indagación fructífera
que revele verdades de gran valor.*

Isaac Asimov

5. Conclusiones generales

En esta tesis se ha estudiado la influencia del **proceso de transformación** en la **estructura y las propiedades** de placas y láminas de **varios materiales en base polipropileno** obtenidas con distintos **espesores**.

Se ha llegado a las siguientes conclusiones generales.

1.- Relación proceso-estructura

Las variables que se han utilizado en esta tesis (proceso de transformación, espesor y material) afectan a cuatro parámetros característicos del procesado: tensión de cizalla, velocidad de enfriamiento, comportamiento reológico del material y capacidad de cristalización. En función de estos parámetros, que están interrelacionados, se inducen morfologías y estructuras diferentes en las láminas y placas:

- El proceso de **inyección** genera morfologías de tipo piel núcleo con una piel formada por estructuras shish-kebab orientadas en la dirección del flujo de fundido y un núcleo formado por esferulitas no orientadas.
- El proceso de **extrusión-calandra** genera una morfología de tipo esferulítico donde varía el tamaño de las esferulitas entre la piel y el centro de las láminas, con una orientación inferior a la del proceso de inyección.
- El proceso de **moldeo por compresión** produce una morfología esferulítica uniforme en todo el espesor de la placa sin una orientación preferencial.

2.- Relación estructura-propiedades

Las **propiedades mecánicas** y el **comportamiento a fractura** se pueden **relacionar** con los **parámetros morfológicos y estructurales** obtenidos en la caracterización de las placas y láminas. Se concluye que de estos parámetros, los que más afectan a las propiedades mecánicas y al comportamiento a fractura son:

- Presencia de superestructuras cristalinas (de tipo piel-núcleo)
- Los niveles de orientación cristalina.
- La fracción de fase cristalina
- Porcentaje de etileno.

3.- Aplicación del EWF a sistemas de un sólo componente.

La técnica EWF ha permitido obtener parámetros de fractura que se han relacionado con la estructura y morfología de las láminas y placas. Para **explicar** estas **relaciones** se ha propuesto un **modelo de piel reforzada** por **fibras** cristalinas, en el que la fase cristalina orientada de la piel se asimila a fibras que dificultan o facilitan la propagación de una grieta, dependiendo de si la grieta está orientada perpendicular o paralelamente a la longitud de las fibras. En este modelo, el aumento del contenido de etileno reduce la longitud efectiva de estas fibras.

En esta tesis se **propone** el empleo del **índice de ductilidad (D_L)** para describir cuantitativamente el carácter dúctil/frágil del proceso de fractura en las probetas DDENT. El cálculo de este índice ha permitido comparar algunos aspectos del comportamiento a fractura de las placas y láminas incluso en los casos en los que no es posible aplicar el EWF.

4.- Aplicación del EWF a sistemas multicapa.

La técnica del EWF se ha podido emplear con éxito para evaluar el comportamiento a fractura de algunos sistemas multicapa, no habiendo encontrado una referencia previa de esta aplicación del EWF. Se concluye que el método EWF es aplicable en sistemas multicapa si se cumplen las siguientes condiciones:

- Una buena adhesión entre las capas.
- Un tipo de fractura post-cedencia en el sistema.
- Una combinación de tipos de fractura frágil y post-cedencia en las capas.

Esta última condición está restringida a que las capas dúctiles sean lo bastante tenaces para evitar la propagación inestable de grieta. Al igual que ocurre en los sistemas monocomponentes, si una de las capas está muy orientada se producen fenómenos de enromamiento y desviación de grieta que invalidan el empleo del EWF.

5.-Propuestas para futuros trabajos sobre EWF

Desde un punto de vista de la técnica del EWF, sería interesante desarrollar algunos aspectos experimentales y teóricos, como son:

- Ampliar el uso de un extensómetro en los ensayos de EWF.
- Extender la aplicación del método EWF a diferentes sistemas multicapa.
- Comparar los parámetros de fractura que se obtendrían aplicando los métodos “trabajo esencial de fractura” y “normalización de la carga en la determinación de la curva de resistencia J-R” en los mismos materiales.
- Desarrollar el concepto del índice de ductilidad para relacionarlo con la apertura crítica de grieta.

Referencias

1. *El Sector de los Plásticos (ed. 2004)*, ed. C.E.d. Plástico. Barcelona. 273 (2004)
2. Hirofumi, K., I. Yoshimu, M. Kazuo, S. Akira, y Y. Shigeki, *Highly Oriented Polyethylene Material*. Nippon Oil Co.: Japan (1990)
3. Fujiyama, M., *Higher order structure of injection-molded polypropylene*, in *Polypropylene, structure and morphology*, J. Karger-Kocsis, Editor. Chapman & Hall: London. p. 2739-2747 (1995)
4. Cotterell, B. y J.K. Reddel, *The Essential Work of Plane Stress Ductile Fracture*. International Journal of Fracture, **13**: p. 267-277 (1977)
5. Broberg, K.B., *On Stable Crack Growth*. Journal of Mechanical Physics of Solids, **23**: p. 215 (1975)
6. Mai, Y.W. y K.M. Pilko, *The Essential work of plane stress ductile fracture of a strain-aged steel*. J. Mater. Sci., **14**: p. 386-394 (1979)
7. Mai, Y.W. y B. Cotterell, *Effects of pre-strain on plane stress ductile fracture in α -brass*. J. Mater. Sci., **15**: p. 2296-2306 (1980)
8. Salemi, A.S. y J.A. Nairn, *The Plane-Strain Essential Work of Fracture as a Measure of the Fracture Toughness of Ductile Polymers*. Journal of Applied Polymer Engineering Science, **30**: p. 211 (1990)
9. Hashemi, S., *Plane-stress fracture of polycarbonate films*. Journal of Material Science, **28**: p. 6178 (1993)
10. Wu, J. y Y.-W. Mai, *The Essential Fracture Work Concept for Toughness Measurement of Ductile Polymers*. Polymer Engineering and Science, **36**(18): p. 2275 (1996)
11. Karger-Kocsis, J. y T. Czigány, *On the essential and non-essential work of fracture of biaxial-oriented filled PET film*. Polymer, **37**(12): p. 2433-2438 (1996)
12. Maspocho, M.L., O.O. Santana, J. Grando, D. Ferrer-Balas, y A.B. Martínez, *The Essential Work of Fracture of a Thermoplastic Elastomer*. Polymer Bulletin, **39**: p. 249-255 (1997)
13. Wong, S.-C. y Y.-W. Mai, *Essential fracture work of short fiber reinforced polymer blends*. Polymer Engineering and Science, **39**(2): p. 356-364 (1999)
14. Plummer, C.J.G., P. Scaramuzzino, R. Steinberger, R.W. Lang, y H.-H. Kausch, *Application of the essential work of fracture concept to high temperature deformation in polyoxymethylene*. Polymer Engineering and Science, **40**(4): p. 985-991 (2000)
15. Ferrer-Balas, D., M.L. Maspocho, A.B. Martínez, E. Ching, R.K.Y. Li, y Y.-W. Mai, *Fracture Behaviour of Polypropylene films at different temperatures: assessment of the EWF parameters*. Polymer, **42**(6): p. 2665-2674 (2001)
16. Clutton, E., *Essential Work of Fracture*, in *Fracture Mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites*, D.R. Moore, A. Pavan, and J.G. Williams, Editors. Elsevier Science, Ltd.: Oxford. p. 177-195 (2001)
17. Ferrer-Balas, D., Tesis doctoral: *Aplicación del Método del Trabajo Esencial de Fractura al Estudio de Films de Polipropileno y de Copolímeros Propileno-Etileno en Bloques*, CMEM. Universitat Politècnica de Catalunya, (2001).
18. Gordillo, A., Tesis doctoral: *Influencia de la inyección sobre el comportamiento mecánico de compuestos de polipropileno*, CMEM. Universitat Politècnica de Catalunya, (2000).
19. Tadmor, Z., *Molecular Orientation in Injection Molding*. J. of Applied Polymer Science, **18**: p. 1753-1772 (1974)

20. Fujiyama, M., T. Wakino, y Y. Kawasaki, *Structure of skin layer in injection-molded polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, **35**(1): p. 29-49 (1988)
21. Murphy, M.W., K. Thomas, y M.J. Bevis, *Relationships between injection moulding conditions, micromorphology and impact properties of polypropylene: I. A typical commercial grade*. Plastics and Rubber Processing and Applications, **9**(1): p. 3-16 (1988)
22. Morhain, C., Tesis doctoral: *Microestructura y propiedades mecánicas de compuestos de polipropileno con hidróxido de mangesio y de aluminio moldeados por inyección.*, CMEM. Universitat Politècnica de Catalunya, (2001).
23. Oswald, T.A. y G. Menges, eds. *Material Science of Polymers for Engineers*. 2nd ed. Hanser: Munich. 622 (2003)
24. Brown, W.E., *Plastics in food packaging. Properties, Design and Fabrication*. New York: Marcel Dekker, Inc. 64 (1992)
25. Bruckner, S. y S.V. Meille, *Polymorphism*, in *Polypropylene, an A-Z Reference*, J. Karger-Kocsis, Editor. Kluwer Publishers: Dordrecht. p. 896-920 (1999)
26. Mülhaupt, R., *Ziegler-Nata catalysis and propylene polymerization*, in *Polypropylene, an A-Z Reference*, J. Karger-Kocsis, Editor. Kluwer Publishers: Dordrecht. p. 896-920 (1999)
27. Al-Raheil, I.A., A.M. Qudah, y M. Al-Share, *Isotactic polypropylene crystallized from the melt. I. Morphological study*. Journal of Applied Polymer Science, **67**(7): p. 1259-1265 (1997)
28. Keith, H.D. y F.J. Padden, *Deformation Mechanisms in Crystalline Polymers*. Journal of Polymer Science., **41**(138): p. 525-528 (1959)
29. Greco, R. y F. Coppola, *Influence of crystallization conditions on the mechanical properties of isotactic polypropylene*. Plastics and Rubber Processing and Applications, **6**(1): p. 35-41 (1986)
30. Ishikawa, M., K. Ushui, y Y. Kondo, *Effect of tie molecules on the craze strength of polypropylene*. Polymer, **37**(24): p. 5375-5379 (1996)
31. Nitta, K.-H. y M. Takayanagi, *Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **37**(4): p. 357-368 (1999)
32. Lapique, F., P. Meakin, J. Feder, y T. Jossang, *Relationships between microstructure, fracture-surface morphology, and mechanical properties in ethylene and propylene polymers and copolymers*. Journal of Applied Polymer Science, **77**(11): p. 2370-2382 (2000)
33. Phillips, R. y M.D. Wolkowicz, *Structure and Morphology*, in *Polypropylene Handbook*, E.P.J. Moore, Editor. Hanser: Munich. p. 113-176 (1996)
34. Thomann, R., C. Wang, J. Kressler, y R. Mülhaupt, *On the gamma-phase of isotactic polypropylene*. Macromolecules, **29**(26): p. 8425-8434 (1996)
35. Lotz, B. y J.C. Wittmann, *The Molecular-Origin of Lamellar Branching in the Alpha-(Monoclinic) Form of Isotactic Polypropylene*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, **24**(7): p. 1541-1558 (1986)
36. Binsberg, F. y B.G.M. Delange, *Morphology of Polypropylene Crystallized from Melt*. Polymer, **9**(1): p. 23-& (1968)
37. Lauritzen, J.I. y J.D. Hoffman, *Theory of Formation of Polymer Crystals with Folded Chains in Dilute Solution*. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry, **64**(1): p. 73-102 (1960)
38. Varga, J., *Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene*, in *Polypropylene, Structure blends and composites (I): Structure and Morphology*, J. Karger-Kocsis, Editor. Chapman & Hall: Cambridge. p. 56-115 (1995)
39. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics, Volume 3*. New York: Academic Press. 363 (1980)
40. Monasse, B. y J.M. Haudin, *Growth transition and morphology change in*

- polypropylene*. Colloid & Polymer Science, **263**: p. 822-831 (1985)
41. Bu, H.S., S.Z.D. Cheng, y B. Wunderlich, *Addendum to the thermal properties of polypropylene*. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, **9**(2): p. 75-77 (1988)
 42. Keith, H.D., F.J. Padden, N.M. Walter, y H.W. Wyckoff, *Evidence for a Second Crystal Form of Polypropylene*. Journal of Applied Physics, **30**(10): p. 1485-1488 (1959)
 43. Turner-Jones, A., J.M. Aizlewood, y D.R. Beckett, *Crystalline forms of isotactic polypropylene*. Makromol. Chem., **75**: p. 134 (1964)
 44. Samuels, R.J. y R.Y. Yee, *Characterization of Structure and Organization of Beta-Form Crystals in Type-Iii and Type-Iv Beta-Isotactic Polypropylene Spherulites*. Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics, **10**(3): p. 385-& (1972)
 45. Chen, H.B., J. Karger-Kocsis, J.S. Wu, y J. Varga, *Fracture toughness of alpha- and beta-phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers*. Polymer, **43**(24): p. 6505-6514 (2002)
 46. Trotignon, J.P. y J. Verdu, *Skin-Core Structure Fatigue Behavior Relationships for Injection-Molded Parts of Polypropylene. I. Influence of Molecular-Weight and Injection Conditions on the Morphology*. Journal of Applied Polymer Science, **34**(1): p. 1-18 (1987)
 47. Karger-Kocsis, J., *How does "phase transformation toughening" work in semicrystalline polymers?* Polym. Eng. Sci, **36**(2): p. 203-210 (1996)
 48. Bruckner, S. y S.V. Meille, *Non-Parallel Chains in Crystalline Gamma-Isotactic Polypropylene*. Nature, **340**(6233): p. 455-457 (1989)
 49. Kalay, G. y M.J. Bevis, *Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene. 2. morphology and crystallinity*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **35**(2): p. 265-291 (1996)
 50. Coccorullo, I., R. Pantani, y G. Titomanlio, *Crystallization kinetics and solidified structure in iPP under high cooling rates*. Polymer, **44**(1): p. 307-318 (2003)
 51. Corradini, P., V. Petraccone, C. De Rosa, y G. Guerra, *On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene*. Macromolecules, **19**(11): p. 2699-2703 (1986)
 52. Vittoria, V., *Effect of annealing on the structure of quenched isotactic polypropylene*. J. Macromol. Sci.-Phys., **B28**: p. 489-502 (1989)
 53. Ferrer-Balas, D., M.L. MasPOCH, A.B. Martínez, y O.O. Santana, *Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films*. Polymer, **42**(4): p. 1697-1705 (2001)
 54. Seguela, R., E. Staniek, B. Escaig, y B. Fillon, *Plastic deformation of Polypropylene in relation to crystalline structure*. J. Appl. Polym. Sci., **71**: p. 1873-1885 (1999)
 55. Haudin, J.M. y B. Monasse, *Structure and morphology of semicrystalline polymers, in Structure Development during Polymer Processing*, A.M. Cunha and S. Fakirov, Editors. Kluwer Academic: Dordrecht. p. 47-67 (1999)
 56. Lovinger, A.J. y C.C. Gryte, *Model for the shape of polymer spherulites formed in a temperature gradient*. J. Appl. Phys., **47**: p. 1999-2004 (1976)
 57. Varga, J., *Review: Supermolecular structure of isotactic polypropylene*. J. Mat. Sci, **27**: p. 2557-2579 (1992)
 58. Feng, Y. y J.N. Hay, *Phase separation in a commercial block propylene-ethylene copolymer*. Polymer, **39**(21): p. 5277-5280 (1998)
 59. Feng, Y. y J.N. Hay, *The measurement of compositional heterogeneity in a propylene-ethylene block copolymer*. Polymer, **39**(26): p. 6723-6731 (1998)
 60. Griffith, A.A., Phil. Trans. Roy. Soc., **A221**: p. 163 (1920)
 61. Irwin, G.R., Applied Materials Research, **3**: p. 65 (1964)
 62. Irwin, G.R., H.L. Smith, y J.A. Kies, *Fracture strengths relative to onset and arrest of crack propagation, in Proceedings of the ASTM*. p. 640-657 (1958)

63. Rice, J.R., *A path independent integral and the approximate analysis of strain concentrations by notches and cracks*. J. Appl. Mech, **35**: p. 379-389 (1968)
64. ASTM, *ASTM E- 813. Standard test method for Jic. A measure of fracture toughness.*, in *A.S.f.T. Materials*: Phyladelphia, USA (1989)
65. ESIS Technical Committee 4, *A testing protocol for conducting J-crack growth resistance curve tests on plastics*, (2000)
66. Narisawa, I., *Fracture and toughness of crystalline polymer solids*. Polym. Eng. Sci, **27**(1): p. 41-45 (1987)
67. Marchal, Y. y F. Delannay, *Comparison of methods for fracture toughness testing of thin low carbon steel plates*. Materials Science and Technology, **14**(11): p. 1163-1168 (1998)
68. Hashemi, S. y J.G. Williams, *A fracture toughness study on low density and linear low density polyethylenes*. Polymer, **27**: p. 384-392 (1986)
69. Marchal, Y. y F. Delannay, *Influence of test parameters on the measurement of the essential work of fracture of zinc sheets*. Int. J. Fract., **80**: p. 295-310 (1996)
70. Marchal, Y., F. Delannay, y L. Froyen, *The essential work of fracture as a means for characterizing the influence of particle size and volume fraction on the fracture toughness of plates of Al/SiC composites*. Scripta Mat., **35**(2): p. 193-198 (1996)
71. Levita, G., L. Parisi, y S. Mcloghlin, *Essential work of fracture in polymer films*. J. of Mater. Sci., **31**: p. 1545-1553 (1996)
72. Marchal, Y., J.F. Walhin, y F. Delannay, *Statistical procedure for improving the precision of the measurement of the essential work of fracture of thin sheets*. International Journal of Fracture, **87**(2): p. 189-199 (1997)
73. Knockaert, R., I. Doghri, Y. Marchal, T. Pardoën, y F. Delannay, *Experimental and numerical investigation of fracture in double-edge notched steel plates*. International Journal of Fracture, **81**(4): p. 383-399 (1996)
74. Wnuk, M.P. y D.T. Read, *Essential Work of Fracture (We) Versus Energy-Dissipation Rate (Jc) in Plane-Stress Ductile Fracture*. International Journal of Fracture, **31**(3): p. 161-171 (1986)
75. Pardoën, T., Y. Marchal, y F. Delannay, *Essential work of fracture compared to fracture mechanics - towards a thickness independent plane stress toughness*. Engineering Fracture Mechanics, **69**(5): p. 617-631 (2002)
76. Mai, Y.W. y B. Cotterell, *On the essential work of ductile fracture in polymers*. International Journal of Fracture, **32**: p. 105-125 (1986)
77. Seth, R.S., *Measurement of Inplane Fracture-Toughness of Paper*. Tappi Journal, **78**(10): p. 177-183 (1995)
78. Seth, R.S., A.G. Robertson, Y.W. Mai, y J.D. Hoffmann, *Plane-Stress Fracture-Toughness of Paper*. Tappi Journal, **76**(2): p. 109-116 (1993)
79. Tanaka, A., Y. Otsuka, y T. Yamauchi, *In-plane fracture toughness testing of paper using thermography*. Tappi Journal, **80**(5): p. 222-226 (1997)
80. Belzunce, F.J., J. Bonhomme, y C. Rodriguez, *Caracterización del proceso de fractura de polímeros dúctiles: trabajo esencial de fractura*, in *Anales de mecánica de la fractura*. p. 273-276 (1994)
81. Chan, W.Y.F. y J.G. Willams, *Determination of Fracture Toughness of Polymeric Films by The Essential Work of Fracture*. Polymer, **35**: p. 1666 (1994)
82. Martínez, A.B., M.L. Maspoch, y D. Ferrer-Balas, *Aplicación del método del Trabajo Esencial de Fractura en láminas y películas de plástico*. Anales de Mecánica de la Fractura, **17**: p. 249-261 (2000)
83. Ferrer-Balas, D., M.L. Maspoch, O.O. Santana, y A.B. Martínez, *Caracterización mecánica de filmes de polietileno*. Revista de Plásticos Modernos, **74**(496): p. 369-376 (1997)
84. Mai, Y.W. y P. Powell, *Essential work of fracture and J-Integral measurements for ductile polymers*. J. Polym. Sci: Part B, **29**: p. 785-793 (1991)

85. Cañizares, R., P. Serrano, J.J. Sánchez, A. Gordillo, D. Salazar, y O.O. Santana, *Influencia de las condiciones de procesamiento en el comportamiento a fractura de películas de LLDPE evaluado mediante trabajo esencial de fractura (EWF)*. Anales de Mecánica de la Fractura, **19**: p. 153 (2002)
86. Casellas, J.J., P.M. Frontini, y J.M. Carella, *Fracture characterization of low-density polyethylenes by the essential work of fracture: Changes induced by thermal treatments and testing temperature*. Journal of Applied Polymer Science, **74**(4): p. 781-796 (1999)
87. Kayano, Y., H. Keskkula, y D.R. Paul, *Fracture behaviour of some rubber-toughened nylon 6 blends*. Polymer, **39**(13): p. 2835-2845 (1998)
88. Vu-Khanh, T., *Determination of the impact fracture parameters in ductile polymers*. Polymer, **29**: p. 1979 (1988)
89. Lievana, E., C. Bernal, y P. Frontini, *Essential work of fracture of rubber-modified polyamide 6 in impact*. Polymer Engineering and Science, **44**(9): p. 1707-1715 (2004)
90. Chiou, K.C., F.C. Chang, y Y.W. Mai, *Impact specific essential work of fracture of compatibilized polyamide-6 (PA6)/poly(phenylene ether) (PPE) blends*. Polymer Engineering and Science, **41**(6): p. 1007-1018 (2001)
91. Okada, O., H. Keskkula, y D.R. Paul, *Fracture toughness of nylon-6 blends with maleated rubbers*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, **42**(9): p. 1739-1758 (2004)
92. Pressly, T.G., H. Keskkula, y D.R. Paul, *Temperature dependence of the fracture behavior of nylon 6/ABS blends*. Polymer, **42**(7): p. 3043-3055 (2001)
93. Lauke, B. y T. Schuller, *Essential work of interfacial fracture: a method to characterise adhesion at polymer-polymer interfaces*. International Journal of Adhesion and Adhesives, **21**(1): p. 55-58 (2001)
94. Pisharath, S., S.C. Wong, y X. Hu, *Fracture behavior of nylon hybrid composites*. Journal of Materials Science, **39**(21): p. 6529-6538 (2004)
95. Sui, G.X., S.C. Wong, y C.Y. Yue, *Effect of extrusion compounding on the mechanical properties of rubber-toughened polymers containing short glass fibers*. Journal of Materials Processing Technology, **113**(1-3): p. 167-171 (2001)
96. Kayano, Y., H. Keskkula, y D.R. Paul, *Fracture behaviour of polycarbonate blends with core-shell impact modifier*. Polymer, **39**(4): p. 821-834 (1998)
97. Hashemi, S., *Fracture Toughness Evaluation of Ductile Polymeric Films*. Journal of Material Science, **32**: p. 1563-1573 (1997)
98. Wu, J., Y.W. Mai, y Cotterell, *Fracture toughness and fracture mechanisms of PBT/PC/IM blend (Part I: Fracture properties)*. J. Mater. Sci., **28**: p. 3373-3384 (1993)
99. Paton, C.A. y S. Hashemi, *Plane-stress essential work of ductile fracture for polycarbonate*. J. Mater. Sci., **27**: p. 2279-2290 (1992)
100. Hashemi, S., *Temperature and deformation rate dependence of the work of fracture in polycarbonate (PC) film*. Journal of Materials Science, **35**(23): p. 5851-5856 (2000)
101. Luna, P., C. Bernal, A. Cisilino, P. Frontini, B. Cotterell, y Y.W. Mai, *The application of the essential work of fracture methodology to the plane strain fracture of ABS 3-point bend specimens*. Polymer, **44**(4): p. 1145-1150 (2003)
102. Ching, E., C.Y., W.K.Y. Poon, R. Li, K.Y., y Y.-W. Mai, *Effect of Strain Rate on Fracture Toughness of Some Ductile Polymers Using The Essential Work of Fracture (EWF) Approach*. Polymer Engineering and Science, **40**(12): p. 2558-2568 (2000)
103. Fasce, L., C. Bernal, y P. Frontini, *On the Impact Essential Work of Fracture of Ductile Polymers*. Polymer Engineering and Science, **41** No 1: p. 1 - 14 (2001)
104. Hashemi, S., *Work of Fracture of PBT/PC Blend: Effect of Specimen Size, Geometry, and Rate of Testing*. Polymer Engineering and Science, **37**(5): p. 912-921 (1997)
105. Hashemi, S., *Temperature dependence of work of fracture parameters in Polybutylene Terephthalate (PBT)*. Polymer Engineering and Science, **40**(6): p. 1435-1446 (2000)

106. Hashemi, S., *Determination of the fracture toughness of polybutylene terephthalate (PBT) film by the essential work method: effect of specimen size and geometry*. Polym. Eng. Sci., **40**(3): p. 798-808 (2000)
107. Hashemi, S., *Deformation rate dependence of work of fracture parameters in polybutylene terephthalate*. Polym. Eng. Sci., **40**(1): p. 132-138 (2000)
108. MasPOCH, M.L., V. Hénault, D. Ferrer-Balas, J.I. Velasco, y O.O. Santana, *Essential work of fracture on PET films: influence of the thickness and the orientation*. Polymer testing, **19**: p. 559-568 (2000)
109. Liu, C.-H. y J. Nairn, A., *Using the Essential Work of Fracture Method for Studying Physical Aging in Thin, Ductile, Polymeric Films*. Polym. Eng. Sci., **38**(1): p. 186-193 (1998)
110. Monedero, M.T., J. Gamez-Perez, J.I. Velasco, y M.L. MasPOCH, *Efecto del recocido en films de PET sobre el comportamiento a la fractura*. Anales de Mecánica de la Fractura, **19**: p. 175-180 (2001)
111. Mouzakis, D.E., N. Papke, J.S. Wu, y J. Karger-Kocsis, *Fracture toughness assessment of poly(ethylene terephthalate) blends with glycidyl methacrylate modified polyolefin elastomer using essential work of fracture method*. Journal of Applied Polymer Science, **79**(5): p. 842-852 (2001)
112. Arkhireyeva, A. y S. Hashemi, *Determination of fracture toughness of poly(ethylene terephthalate) film by essential work of fracture and J integral measurements*. Plastics Rubber and Composites, **30**(7): p. 337-350 (2001)
113. MasPOCH, M.L., D. Ferrer, A. Gordillo, y O.O. Santana, *Effect of the Specimen Dimensions and the test Speed on the Fracture Toughness of iPP by the Essential Work of Fracture (EWF) Method*. Journal of Applied Polymer Science, **73**: p. 177-187 (1999)
114. Riekel, C. y J. Karger-Kocsis, *Structural investigation of the phase transformation in the plastic zone of a beta-phase isotactic polypropylene by synchrotron radiation microdiffraction*. Polymer, **40**: p. 541-545 (1999)
115. Ferrer-Balas, D., M.L. MasPOCH, A.B. Martínez, y O.O. Santana, *On the essential work of fracture method: Energy partitioning of the fracture process in iPP films*. Polymer Bulletin, **42**: p. 101-108 (1999)
116. Karger-Kocsis, J. y J. Varga, *Effects of beta-alfa transformation on the static and dynamic tensile behavior of isotactic PP*. J. Appl. Polym. Sci., **62**: p. 291-300 (1996)
117. Fasce, L., V. Pettarin, C. Bernal, y P. Frontini, *Mechanical evaluation of propylene polymers under static and dynamic loading conditions*. Journal of Applied Polymer Science, **74**(11): p. 2681-2693 (1999)
118. Pegoretti, A., A. Marchi, y T. Ricco, *Determination of the fracture toughness of thermoformed polypropylene cups by the essential work method*. Polymer Engineering and Science, **37**(6): p. 1045-1052 (1997)
119. Tjong, S.C., S.A. Xu, R.K.Y. Li, y Y.W. Mai, *Mechanical behavior and fracture toughness evaluation of maleic anhydride compatibilized short glass fiber/SEBS/polypropylene hybrid composites*. Composites Science and Technology, **62**(6): p. 831-840 (2002)
120. Ferrer-Balas, D., M.L. MasPOCH, y Y.-W. Mai, *Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: fractography and deformation mechanisms studied by SEM*. Polymer, **43**: p. 3083-3091 (2002)
121. MasPOCH, M.L., J. Gamez-Perez, A. Gordillo, M. Sánchez-Soto, y J.I. Velasco, *Characterisation of injected EPBC plaques using the essential work of fracture (EWF) method*. Polymer, **43**: p. 4177-4183 (2002)
122. Wong, J.S.S., D. Ferrer-Balas, R.K.Y. Li, Y.W. Mai, M.L. MasPOCH, y H.J. Sue, *On tearing of ductile polymer films using the essential work of fracture (EWF) method*. Acta Materialia, **51**(16): p. 4929-4938 (2003)

123. Maspoch, M.L., J. Gamez-Perez, E. Gimenez, O.O. Santana, y A. Gordillo, *Influence of processing on ethylene-propylene block copolymers: Structure and mechanical behavior*. Journal of Applied Polymer Science, **93**(6): p. 2866-2878 (2004)
124. Gamez-Perez, J., P. Muñoz, J.I. Velasco, A.B. Martínez, y M.L. Maspoch, *Determination of essential work of fracture in EPBC sheets obtained by different transformation process*. J. Mater. Sci., **40**: p. 1967-1974 (2005)
125. Gamez-Perez, J., P. Muñoz, O.O. Santana, A. Gordillo, y M.L. Maspoch, *Influence of processing on ethylene-propylene block copolymers(II): fracture behaviour*. Journal of Applied Polymer Science, **in press** (2006)
126. Plucknett, K.P. y V. Normand, *Plane stress essential work of fracture of 'pseudo-ductile' gelatin/maltodextrin biopolymer gel composites*. Polymer, **41**(18): p. 6833-6841 (2000)
127. Lesser, A.J. y N.A. Jones, *Fracture behavior of dynamically vulcanized thermoplastic elastomers*. Journal of Applied Polymer Science, **76**(6): p. 763-770 (2000)
128. Hashemi, S. y D. O'Brien, *The essential work of fracture of plane-stress ductile of poly(ether-ether ketone) thermoplastic*. J. Mat. Sci., **28**: p. 3977-3982 (1993)
129. Karger-Kocsis, J., E.J. Moskala, y P.P. Shang, *Work of Fracture and Strain-Induced cold crystallization behavior of amorphous copolyester sheets*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **63**: p. 671-678 (2001)
130. Arkhireyeva, A. y S. Hashemi, *Fracture behaviour of polyethylene naphthalate (PEN)*. Polymer, **43**: p. 289-300 (2002)
131. Arkhireyeva, A., S. Hashemi, y M. O'Brien, *Factors affecting work of fracture of uPVC film*. Journal of Materials Science, **34**: p. 5961-5974 (1999)
132. Kwon, J.A. y R.W. Truss, *The work of fracture in uniaxial and biaxial oriented unplasticised polyvinylchloride pipes*. Engineering Fracture Mechanics, **69**: p. 605-616 (2002)
133. Maspoch, M.L., J. Gamez-Perez, y J. Karger-Kocsis, *Effects of thickness, deformation rate and energy partitioning on the work of fracture parameters of uPVC films*. Polymer Bulletin, **50**(4): p. 279-286 (2003)
134. Whittle, A.J., R.P. Burford, y M.J. Hoffman, *Assessment of strength and toughness of modified PVC pipes*. Plastics Rubber and Composites, **30**(9): p. 434-440 (2001)
135. Lau, S.W. y R.W. Truss, *The essential work of fracture through the wall of a uPVC pipe*. Journal of Materials Science, **37**(6): p. 1115-1119 (2002)
136. Karger-Kocsis, J., T. Czigány, y E.J. Moskala, *Deformation rate dependence of the essential and non-essential work of fracture parameters in an amorphous copolyester*. Polymer, **39**: p. 3939 (1998)
137. Karger-Kocsis, J. y E.J. Moskala, *Relationships between molecular and plane-stress essential work of fracture parameters in amorphous copolyesters*. Polym. Bull., **39**: p. 503-510 (1997)
138. Chen, H.B., J. Karger-Kocsis, y J.S. Wu, *Effects of molecular structure on the essential work of fracture of amorphous copolyesters at various deformation rates*. Polymer, **45**(18): p. 6375-6382 (2004)
139. Poon, W.K.Y., E.C.Y. Ching, C.Y. Cheng, y R.K.Y. Li, *Measurement of plane stress essential work of fracture (EWF) for polymer films: effects of gripping and notching methodology*. Polymer Testing, **20**(4): p. 395-401 (2001)
140. Maspoch, M.L., A. Tafzi, H.E. Ferrando, J.I. Velasco, y A.B. Martínez. *Filled PMMA: Mechanical Properties and Fracture Behaviour*. en EURO-FILLERS'99. Lyon, France (Year)
141. Ching, E., C.Y., R. Li, K.Y., y Y.-W. Mai, *Effect of Gauge Length and Strain Rate on Fracture Toughness of Polyethylene Terephthalate Glycol (PETG) Film Using The Essential Work of Fracture Analysis*. Polymer Engineering and Science, **40**(2): p. 310-319 (2000)

142. Karger-Kocsis, J. y T. Czigány, *Strain rate dependence of the work of fracture response of an amorphous poly(ethylene-naphthalate) (PEN) Film*. Polym. Eng. Sci., **40**(8): p. 1809-1815 (2000)
143. Hashemi, S., *Work of fracture of high impact polystyrene (HIPS) film under plane stress conditions*. Journal of Materials Science, **38**: p. 3055-3062 (2003)
144. Tjong, S.C., S.A. Xu, y R.K.Y. Li, *Work of fracture of polystyrene/high density polyethylene blends compatibilized by triblock copolymer*. Journal of Applied Polymer Science, **77**(9): p. 2074-2081 (2000)
145. Mai, Y.-W., B. Cotterell, R. Horlyck, y G. Vigna, *The essential Work of Plane Stress Ductile Fracture of Linear Polyethylenes*. Polymer Engineering Science, **27**: p. 804 (1987)
146. van der Wal, A., J.J. Mulder, H.A. Thijs, y R.J. Gaymans, *Fracture of polypropylene: 1. The effect of molecular weight and temperature at low and high test speed*. Polymer, **39**(22): p. 5467-5475 (1998)
147. Karger-Kocsis, J., *Microstructural and molecular dependence of the work of fracture parameters in semicrystalline and amorphous polymer systems*. ESIS Publ. ("Fracture of Polymers, Composites and Adhesives"), **27**: p. 213-230 (2000)
148. van der Wal, A., J.J. Mulder, y R.J. Gaymans, *Fracture of polypropylene: 2. The effect of crystallinity*. Polymer, **39**(22): p. 5477-5481 (1998)
149. Karger-Kocsis, J. y P.P. Shang, *A modulated DSC study on the strain-induced beta-alpha transformation in a beta-form iPP*. J. Thermal Analysis, **51**: p. 237-244 (1998)
150. Karger-Kocsis, J., *Fracture and fatigue behaviour of semicrystalline polymers as a function of microstructural and molecular parameters*, in *Structure Development during Polymer Processing*, A.M. Cunha and S. Fakirov, Editors. Kluwer Academic: Dordrecht. p. 163-179 (1999)
151. Yamakawa, R.S., C.A. Razzinoa, C.A. Correab, y E. Hage Jr, *Influence of notching and molding conditions on determination of EWF parameters in polyamide 6*. Polymer Testing, **23**(2): p. 195-202 (2004)
152. Karger-Kocsis, J. y D.E. Mouzakis, *Effects of injection molding-induced morphology on the work of fracture parameters in rubber-toughened polypropylenes*. Polym. Eng. Sci., **39**(8): p. 1365-1374 (1999)
153. Mouzakis, D.E., D. Mader, R. Mulhaupt, y J. Karger-Kocsis, *Relationship between morphology and mechanical properties of polypropylene/ethene-co-butene binary blends with various butene contents*. Journal of Materials Science, **35**(5): p. 1219-1230 (2000)
154. Marchal, Y., B. Oldenhove, D. Daoust, R. Legras, y F. Delannay, *Characterization of the fracture toughness of rubber-toughened polypropylene thin plates*. Polymer Engineering and Science, **38**(12): p. 2063-2071 (1998)
155. Heino, M., P. Hietajoa, T. Seppälä, T. Harmia, y K. Friedrich, *Studies on fracture behaviour of tough PA6/PP blends*, in *J. Appl. Polym. Sci.* p. 2209-2220 (1997)
156. Santana, O.O., M.L. Maspocho, y A.B. Martinez, *Plane strain essential work of fracture in SENB geometry at low and high strain rates of PC/ABS blends*. Polymer Bulletin, **39**(4): p. 511-518 (1997)
157. Velasco, J.I., D. Arencon, M.L. Maspocho, y C. Morhain, *fractura de elastomeros EPDM cargados con microesferas de vidrio mediante el trabajo esencial de fractura*. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, **39**: p. 514-519 (2000)
158. Tjong, S.C., S.A. Xu, y Y.W. Mai, *Impact-specific essential work of fracture of maleic anhydride-compatible polypropylene/elastomer blends and their composites*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, **40**(17): p. 1881-1892 (2002)
159. Levita, G., L. Parisi, y A. Marchetti, *The work of fracture in semiductile polymers*. Journal of Materials Science, **29**(17): p. 4545-4553 (1994)
160. Hill, R., *On discontinuous plastic states with special reference to localized necking in thin sheets*. Journal of Mechanical Physics of Solids, **1**: p. 19 (1952)

161. Karger-Kocsis, J., T. Czigány, y E.J. Moskala, *Thickness Dependence of work of fracture Parameters of an Amorphous Copolyester*. Polymer, **38**: p. 4587 (1997)
162. Grein, C., C.J.G. Plummer, Y. Germain, H.H. Kausch, y P. Beguelin, *Essential work of fracture of polypropylene and polypropylene blends over a wide range of test speeds*. Polymer Engineering and Science, **43**(1): p. 223-233 (2003)
163. Karger-Kocsis, J. y D. Ferrer-Balas, *On the plane-strain essential work of fracture of polymer sheets*. Polymer Bulletin, **46**(6): p. 507-512 (2001)
164. Cotterell, B., E. Lee, y Y.W. Mai, *Mixed-Mode Plane-Stress Ductile Fracture*. International Journal of Fracture, **20**(4): p. 243-250 (1982)
165. Kinloch, A.J. y R.J. Young, *Fracture Behaviour of Polymers*. London: Applied Science (1983)
166. Bowden, P.B. y R.J. Young, *Deformation mechanisms in crystalline polymers*. J. Mater. Sci., **9**: p. 2034-2051 (1974)
167. Young, R.J. y P.A. Lovell, *Introduction to Polymers*. 2nd ed. London: Chapman & Hall (1996)
168. Sanchez, J.J., Tesis doctoral: *Comportamiento Térmico y Mecánico del Poli(Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A, CMEM*. Universitat Politècnica de Catalunya, (2003).
169. Kausch, H.H., *Crazing in Polymers*. Vol. 1. Berlin: Springer-Verlag. 343 (1983)
170. Bucknall, C.B., *Fracture and Failure of Multiphase Polymers and Polymer Composites*, in *Advances in Polymer Sciences*, J.D. Ferry, Editor. p. 121-148 (1978)
171. Wu, S., *A generalized criterion for rubber toughening: the critical matrix ligament thickness*. J. Appl. Polym. Sci., **35**(2): p. 549-561 (1988)
172. Walker, I. y A.A. Colleger, *Rubber toughening mechanisms in polymeric materials*, in *Rubber toughened engineering plastics*, A.A. Colleger, Editor. Chapman&Hall: London (1994)
173. Figueroa, C., Tesis doctoral: *Metodología para la optimización del proceso de inyección de plásticos a nivel industrial*, CMEM. Universitat Politècnica de Catalunya, (2001).
174. Viana, J.C., A.M. Cunha, y N. Billon, *The thermomechanical environment and the microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer*. Polymer, **43**: p. 4185-4196 (2002)
175. Utracki, L.A., *Polypropylene blends with commodity resins*, in *Polypropylene, an A-Z Reference*, J. Karger-Kocsis, Editor. Kluwer Publishers: Dordrecht. p. 615-620 (1999)
176. Trotignon, J.P., J.L. Lebrun, y J. Verdu, *J. Plast. and Rubb. Proc. and Appl.*, **2**(3): p. 247-251 (1982)
177. Zipper, P., P.M. Abuja, A. Janosi, E. Wrentschur, W. Geymayer, E. Ingolic, y W. Friesenbichler, *Comparative wide-angle X-ray and microscopical studies on the layered structure in injection molded polypropylene disks*. International Polymer Processing, **10**(4): p. 341-350 (1995)
178. Zhu, P.W. y G. Edward, *Studies of injection-moulded isotactic poly(propylene) by synchrotron WAXD/SAXS: Effects of nucleating agent on morphological distribution*. Macromolecular Materials and Engineering, **288**(4): p. 301-311 (2003)
179. Alexander, L.E., *X-ray Diffraction in Polymer Science*. New York: Wiley (1969)
180. Gray, A., *Testing Protocol for Essential Work of Fracture*, ESIS, Editor. European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4 (1993)
181. Clutton, E., *Testing Protocol for Essential Work of Fracture*, ESIS., Editor. European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4 (1997)
182. Fernando, P.L. y J.G. Williams, *The toughness of copolymers of polypropylenes*. Pol. Eng. Sci., **21**(15): p. 1003-1009 (1981)
183. Schultz, J., M, *Microstructural Aspects of Failure in Semicrystalline Polymers*. Polym.Eng.Sci., **24**(10): p. 770-785 (1984)

184. Sugimoto, M., M. Ishikawa, y K. Hatada, *Toughness of polypropylene*. *Polymer*, **36**(19): p. 3675-3682 (1995)
185. Zebarjad, S.M., R. Bagheri, S.M.S. Reihani, y A. Lazzeri, *Deformation, yield and fracture of elastomer-modified polypropylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, **90**(14): p. 3767-3779 (2003)
186. Frontini, P.M. y A. Fave, *The effect of annealing temperature on the fracture performance of isotactic polypropylene*. *J. Mat. Sci*, **30**: p. 2446-2454 (1995)
187. Celina R. Bernal, P.E.M., Patricia M. Frontini, *The use of load separation criterion and normalization method in ductile fracture characterization of thermoplastic polymers*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **34**(11): p. 1869-1880 (1996)
188. Vu-Khanh y Fisa, *Effects of fillers on fracture performance of thermoplastics: Strain energy density criterion*. *Theor. Appl. Frac. Mech.*, **13**: p. 11-19 (1990)
189. Hornbogen, E. y K. Friedrich, *Journal of Materials Science*, **15**: p. 2175 (1980)
190. Liang, J.Z. y R.K.Y. Li, *Rubber toughening in polypropylene: A review*. *Journal of Applied Polymer Science*, **77**(2): p. 409-417 (2000)
191. Cook, J., C.C. Evans, J.E. Gordon, y D.M. Marsh, *Mechanism for Control of Crack Propagation in All-Brittle Systems*. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, **282**(139): p. 508-& (1964)
192. Michaeli, W., D. Gutberlet, y M. Glissmann, *Characterisation of the spherulite structure of polypropylene using light-microscope methods*. *Polymer Testing*, **20**(4): p. 459-467 (2001)
193. Kantz, M.R., H.D. Newman Jr., y F.H. Stigale, *The skin-core morphology and structure-property relationships in injection-molded polypropylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, **16**(5): p. 1249-1260 (1972)
194. Katti, S.S. y J.M. Schultz, *The Microstructure of Injection-Molded Semi-Crystalline Polymers - a Review*. *Polymer Engineering and Science*, **22**(16): p. 1001-1017 (1982)
195. Trotignon, J.P. y J. Verdu, *Skin-Core Structure Fatigue Behavior Relationships for Injection-Molded Parts of Polypropylene.2. Morphology Fatigue Behavior Relationships*. *Journal of Applied Polymer Science*, **34**(1): p. 19-36 (1987)
196. Schrauwen, B.A.G., L.C.A.v. Breemen, A.B. Spoelstra, L.E. Govaert, G.W.M. Peters, y H.E.H. Meijer, *Structure, Deformation, and Failure of Flow-Oriented Semicrystalline Polymers*. *Macromolecules*, **37**: p. 8618-8633 (2004)
197. Keller, A. y M. Machin, *Journal of Macromolecular Science Physics, Part B*, **1**: p. 41-91 (1967)
198. Fujiyama, M., I. Masada, y K. Mitani, *Melting and crystallization behaviors of injection-molded polypropylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, **78**: p. 1751-1762 (2000)
199. Nishino, T., T. Matsumoto, y K. Nakamae, *Surface structure of isotactic polypropylene by X-ray diffraction*, in *Polymer Engineering and Science*. p. 336-343 (2000)
200. Liu, G.W., P.W. Zhu, y G. Edward, *Morphology distribution and processing history of injection moulded polypropylenes*. *Macromolecular Symposia*, **185**: p. 327-340 (2002)
201. Fujiyama, M., Y. Kitajima, y H. Inata, *Structure and properties of injection-molded polypropylenes with different molecular weight distribution and tacticity characteristics*. *Journal of Applied Polymer Science*, **84**: p. 2142-2156 (2002)
202. Leugerin.Hj y G. Kirsch, *Effect Of Crystallization From Oriented Melts On Crystal-Structure Of Isotactic Polypropylene*. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **33**(OCT): p. 17-23 (1973)
203. Raab, M., J. Kotek, J. Baldrian, y W. Grellmann, *Toughness profile in injection-molded polypropylene: the effect of the beta-modification*. *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**: p. 2255-2259 (1998)

Índice de Figuras

Fig. 1.1 Influencia del diseño molecular y procesado en las propiedades finales del producto, según Fujiyama [3].	3
Fig. 2.1 Esquema de una máquina de inyección.	12
Fig. 2.2 Esquema del ciclo de inyección (proceso explicado en el texto) [18].	13
Fig. 2.3 Esquema del modelo de flujo de plástico fundido durante el proceso de inyección propuesto por Tadmor [19] (Figura tomada de la referencia [22]).	14
Fig. 2.4. Esquema del proceso de compresión, tomada de la referencia [23].	15
Fig 2.5 Esquema de un proceso típico de producción de filmes por extrusión-calandrada con tratamiento superficial.	16
Fig. 2.6 Representación estereoquímica de las configuraciones del PP [25].	19
Fig. 2.7 Ejemplos de aplicación de filmes y piezas inyectadas en polipropileno.	21
Fig. 2.8 Representación esquemática de la estructura molecular de un polímero semicristalino típico (tomada de referencia [23]).	22
Fig. 2.9 Micrografía óptica de transmisión con luz polarizada de esferulitas de iPP en crecimiento (tomada de referencia [27]).	23
Fig. 2.10 Espectro de difracción de rayos-X del α -PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico así como los valores de 2θ establecidos [34].	25
Fig. 2.11 Esquema del crecimiento lamelar del iPP, mostrando las direcciones de crecimiento radial (R) y tangencial (T), el espesor lamelar (l), la disposición aproximada de las cadenas y los ejes cristalográficos (a^* , b y c).	26
Fig. 2.12 Espectro de difracción de rayos-X del β -PP indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico y los valores de 2θ establecidos [45].	27
Fig. 2.13 Espectro de difracción de rayos-X del γ -PP indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico [34].	29
Fig. 2.14 Espectro de difracción de rayos-X del sm-PP indicando los valores de 2θ establecidos para los dos picos [50].	30
Fig. 2.15 Morfologías cristalinas obtenidas según aumenta el grado de orientación: (a) esferulitas, (b) elipsoides, (c) hatillos y (d) estructuras shish-kebab. Imagen adaptada de referencia [55].	31
Fig. 2.16 Esquema de los tres modos simples de apertura de una grieta.	36
Fig. 2.17 Esquema de las tres aproximaciones de la mecánica de la fractura. La zona sombreada circular representa la extensión de la deformación plástica que se desarrolla durante el proceso de fractura.	37
Fig. 2.18 Esquema del concepto de la LEFM: (a) avance infinitesimal de una grieta (∂a) en una probeta y (b) cálculo de la energía a partir de la curva F vs. d.	38
Fig. 2.19 Representación esquemática del estado de tensiones. Se dice que está en estado de deformación plana cuando $\epsilon_{33} = 0$ y de tensión plana si $\sigma_{33} = 0$.	40
Fig. 2.20 Evolución del factor crítico de intensidad con el espesor y el estado tensional de la muestra. La zona sombreada corresponde al estado de tensional de modo mixto.	41
Fig. 2.21 Determinación experimental de J_{IC} mediante la construcción de la curva J-R. Figura tomada de referencia [17].	44
Fig. 2.22 Esquema de una probeta DDENT antes (a) y después (b) del ensayo de fractura, indicando las zonas de proceso (zona de fractura y zona plástica).	48
Fig. 2.23 Esquema de las zonas de proceso (en negro) y zonas plásticas (en gris) en función de la longitud de ligamento [159].(a) Deformación plana (b) modo mixto (c) tensión plana y (d) desconexión de las zonas plásticas.	51

Fig. 2.24 (a) Representación esquemática de la determinación del trabajo esencial de fractura representando w_f vs. ℓ y (b) comprobación del estado de tensiones representando σ_{net} vs. ℓ [17].	53
Fig 2.25 Esquema de los métodos de partición de energía de las curvas F-d:	56
(a) Criterio de trabajo a cedencia.(b) Criterio de trabajo de iniciación irreversible.	
(1) tensión máxima, (2) inicio de propagación de grieta y (3) zona de propagación estable	
Fig. 2.26 Representación esquemática del proceso de transformación en los polímeros semicristalinos: (a) estado no deformado; (b) extensión de las moléculas de unión y movimiento de las cadenas en el interior de las lamelas; (c) fragmentación de las lamelas; (d) alineamiento según la dirección de tensión (tomado de la referencia [23]).	61
Fig 2.27 Representación idealizada de la estructura de una craze, tomada de referencia [168].	62
Fig. 3.1 Curvas de viscosidad vs. velocidad de cizalla obtenidas por reometría de disco para los materiales H0, C1, C2 y C3. T = 180 °C	71
Fig. 3.2. (a) Esquema del proceso de inyección	74
(b) Detalle de una placa inyectada indicando las dimensiones y la dirección del flujo de fundido.	74
Fig. 3.3 (a) Esquema del proceso de coextrusión-calandra con las tres extrusoras (A, B y C) alimentando el cabezal de extrusión.	75
(b) Detalle de una lámina extruida indicando las dimensiones y la dirección del flujo de fundido.	75
Fig. 3.4 (a) Esquema del proceso de moldeo por compresión. (b) Detalle de una placa obtenida por CM indicando las dimensiones.	77
Fig. 3.5 Curvas F-d correspondientes a la fractura de placas de material C1 (2mm) ensayadas en MD a distintos tiempos de recocido.	79
Fig. 3.6 Esquema indicando la zona de obtención de las muestras para su observación por MLP en placas inyectadas (a) y láminas extruidas (b).	81
Fig. 3.7 Termograma típico de un PP, mostrando las temperaturas características T_{onset} y T_f . El área sombreada corresponde a la entalpía de fusión (ΔH_f).	83
Fig. 3.8. Termogramas correspondientes al enfriamiento de la granza tras el borrado de la historia térmica.	84
Fig. 3.9 Esquema indicando la zona de obtención de las muestras para su análisis por WAXS y su posición relativa con respecto a la radiación (R-X) durante el ensayo. (a) Placas inyectadas y (b) láminas extruidas.	85
Fig. 3.10 Difractograma deconvolucionado en funciones lorentzianas y gaussianas de una muestra de iPP.	86
Fig. 3.11. Esquema para describir las estructuras cristalinas orientadas, adaptado de la literatura[20, 49]. En (a) sólo se muestran las cristalitas en las que el eje c está orientado en MD. En (b) se muestra una sección de (a), incluyendo las cristalitas cuyos ejes a^* están orientados en MD.	88
Fig. 3.12 Comparación de los índices de cristalinidad obtenidos por DSC (χ_d) y por WAXS (χ_c) en placas de 2mm de espesor obtenidas por moldeo por compresión.	89
Fig. 3.13 (a) Esquema de una probeta halterio tipo IV, indicando las dimensiones según norma ASTM D-638.	90
(b) Esquema de la obtención de las probetas a partir de filmes extruidos y (c) placas inyectadas.	90
Fig. 3.14 Curva típica de tensión-deformación para un polímero dúctil, indicando de forma esquemática la obtención de los parámetros de módulo elástico y tensión a cedencia.	92
Fig. 3.15 (a) Esquema de una probeta DDENT indicando sus dimensiones características.	93
(b) Esquema de la obtención de las probetas DDENT a partir de filmes extruidos y (c) placas inyectadas.	93

Fig. 3.16 Características del tipo de fractura <i>crazing</i> . H0 1mm IM NR (TD) (a) Aspecto al trasluz de la probeta ensayada. (b) Micrografías de la superficie de fractura obtenidas por MEB. (c) Curva F-d típica, obtenida para $\ell = 14$ mm.....	97
Fig. 3.17 Características del tipo de fractura <i>inestabilidad dúctil</i> : H0 3 mm IM NR (MD) (a) Aspecto de la probeta ensayada, apreciándose el emblanquecimiento cerca de las entallas y las bifurcaciones de la grieta. (b) Micrografía de la superficie de fractura obtenida por MEB. (c) Curva F-d típica, obtenida para $\ell = 14$ mm.....	99
Fig. 3.18 Características del tipo de fractura <i>post- cedencia</i> : C2 2mm CM (a) Vista lateral de una probeta ensayada (b) Micrografía de la superficie de fractura obtenida por MEB (vista lateralmente y verticalmente) (c) Curva F-d típica, obtenida para $\ell = 14$ mm.....	101
Fig. 3.19 Características del tipo de fractura <i>enromamiento</i> : C3 1mm IM NR (MD) (a) Vista lateral de la probeta ensayada (b1) Micrografía de la superficie de fractura obtenida por MEB. (b2) Superficie de fractura correspondiente a otra probeta (C2 2mm NR-MD). (c) Curva F-d, obtenida para $\ell = 14$ mm.....	103
Fig. 3.20 Características del tipo de fractura <i>estricción</i> : C1 2mm IM NR (MD) (a) Vista lateral de la probeta ensayada. (b) Micrografía de la superficie de fractura obtenida por MEB. (c) Curva F-d, obtenida para $\ell = 14$ mm.....	105
Fig. 3.21 Representación de DL en función de la longitud de ligamento para la serie C1-2mm IM NR. La línea continua marca la tendencia asintótica.....	107
Fig. 4.1 Micrografía obtenida con MLP de una placa de material C1 2mm IM-NR mostrando la estructura de piel-núcleo según los modelos de Fujiyama [20] y Schrauwen [196].	111
Fig. 4.2 Micrografías de la zona central de las placas (IM-NR) obtenidas a 20 aumentos. Para mayor claridad, se han marcado con líneas blancas punteadas los bordes de la zona de la piel y a la derecha de cada micrografía se ha representado la zona de piel y núcleo	113
Fig. 4.3 Micrografías que muestran la estructura piel-núcleo antes y después del recocido: a) C1- 2mm IM-NR; b) C1-2mm IM-Rec	114
Fig. 4.4 Termogramas correspondientes a la piel y núcleo de las placas de C3 -3mm no recocidas (a) y a la piel antes y después del recocido en las placas de C3-1mm (b).....	115
Fig. 4.5 Difractogramas de la piel y núcleo del H0 2mm IM-NR indicando los planos de difracción.....	118
Fig. 4.6 Valores de los índices de cristalinidad en la piel calculados por DSC (χ_d) y WAXS (χ_c) en las placas no recocidas, en función del contenido de etileno.....	122
Fig. 4.7 Valores obtenidos de los índices de orientación, contenido de β -PP y de fracción de piel para las placas de 1mm-NR, representados en función del contenido de etileno.....	123
Fig. 4.8 Influencia del MFI en la fracción de piel de las placas inyectadas.....	124
Fig. 4.9 Curvas tensión-deformación agrupadas por materiales y proceso (NR y Rec).	127
Fig. 4.10 Evolución de σ_y y E en función del contenido de etileno y dirección de ensayo. (a) Placas de 1mm de espesor (b) placas de 3mm de espesor.....	129
Fig. 4.11 Representación del módulo elástico frente a la fracción de piel para la determinación de E_p y E_n (placas no recocidas ensayadas en MD).....	131
Fig. 4.12 Curvas F-d mostrando una propagación irregular de grieta, correspondientes al material H0 1mm MD NR ($5\text{ mm} < \ell < 15\text{ mm}$).....	133
Fig. 4.13 Ejemplo de determinación de los parámetros de fractura (C2 IM- NR) mediante EWF (puntos válidos- \blacklozenge , no válidos- \blacklozenge): (a) Curvas F-d; (b) Aplicación del criterio de Hill, donde la recta representa el valor de $1.15 \sigma_y$; (c) Regresión lineal de los puntos w_f vs. ℓ	135
Fig. 4.14 Micrografías MEB (vistas laterales en la fila superior y verticales en la inferior) mostrando el efecto de C_{et} en la fractura ($\ell \approx 10$ mm) en placas de 2mm no recocidas ensayadas en MD: (a) C1, (b) C2 y (c) C3	138
Fig. 4.15 Valores de w_e y βw_p en función del material y del espesor para las placas no recocidas: (a) ensayadas en MD, (b) ensayadas en TD. En fondo gris se señalan los materiales que presentan tipos de fractura con enromamiento o estricción.....	139

Fig. 4.16. Modelo de piel reforzada con fibras:	140
(a) Esquema del modelo, mostrando en detalle la zona de proceso en los tres casos previstos:	
(1) En ausencia de orientación (las fibras estarían dispuestas aleatoriamente).	
(2) En una probeta con las entallas ubicadas perpendicularmente a la orientación de las fibras (ensayos en MD)	
(3) En una probeta con las entallas ubicadas paralelamente a la orientación de las fibras (ensayos en TD)	
(b) Influencia del contenido de etileno en la longitud efectiva de las fibras (L_f).	140
Fig. 4.17 Variación de w_e y βw_p en las placas no recocidas en función del espesor y del material: (a) ensayadas en MD, (b) ensayadas en TD. En fondo gris se señalan los espesores que presentan tipos de fractura con enromamiento o estricción.....	142
Fig. 4.18 Micrografías MEB mostrando el efecto del espesor en la fractura C3 IM NR MD ($\ell \approx 10$ mm): (a) $t = 1$ mm (b) $t = 2$ mm (c) $t = 3$ mm.	142
Fig. 4.19 Influencia del recocido en los valores de w_e y βw_p en TD.....	144
Fig. 4.20 Esquema mostrando la influencia del grado de cristalinidad en la tenacidad de un material semicristalino (tomada de [150].).....	145
Fig. 4.21. Micrografías de la zona central de las láminas (EC-Rec) obtenidas a 80 y 40 aumentos. Para mayor claridad, se han marcado con líneas blancas punteadas los bordes de la zona de la piel y a la derecha de cada micrografía se ha representado la zona de piel y núcleo	148
Fig. 4.22 Micrografía de la zona central del H0 1mm EC-Rec, apreciándose las diferencias en el tamaño esferulítico de la piel y del núcleo.	149
Fig. 4.23 Termogramas de las láminas extruidas sin recocer de los cuatro materiales.....	151
Fig. 4.24 Termogramas correspondientes a láminas de 0.5mm de espesor antes y después del recocido para los materiales H0 (a) y C3 (b).	152
Fig. 4.25 Índices de orientación de las láminas de 1mm de espesor antes (puntos vacíos) y después del recocido (puntos rellenos)	155
Fig. 4.26. Índices de cristalinidad calculados por DSC (χ_d) y WAXS (χ_c) para las láminas de 0.5 mm (puntos vacíos) y 1 mm (puntos llenos) de espesor (EC-NR).	156
Fig. 4. 27 Representación de los índices de orientación A_{110} obtenidos en las láminas no recocidas de 0.5 y 1 mm de espesor en función del MFI.	157
Fig. 4.28 Curvas de tensión vs. deformación obtenidas para las láminas extruidas de 0.5 mm (a) y 1mm (b) de espesor.	159
Fig. 4.29 Valores de σ_y y E obtenidos para las láminas no recocidas. (a) $t = 0.5$ mm (b) $t = 1$ mm.	161
Fig. 4.30 Ejemplo de determinación de los parámetros de fractura (C2 EC - NR) mediante EWF: (a) Curvas F-d; (b) aplicación del criterio de Hill, donde la recta representa el valor de $1.15 \sigma_y$; (c) regresión lineal de los puntos w_f vs. ℓ	165
Fig. 4.31 Influencia de la dirección de ensayo en los parámetros de fractura. En fondo gris se señalan los tipos de fractura con enromamiento o estricción	168
Fig. 4.32 (a) Micrografía MEB mostrando la formación de microfibras alrededor de la zona de entalla característico de los casos de estricción (H0 1mm EC NR MD).(b) Modelo de piel reforzada con fibras, extraído de la Fig. 4.16.	168
Fig. 4.33 Influencia de C_{et} y del espesor en los parámetros de fractura de las láminas no recocidas en MD (a) y TD (b)	169
Fig. 4.34 Influencia del recocido en los valores de w_e y βw_p en TD.....	171
Fig. 4.35 Micrografías obtenidas por MLP de cortes de la zona central de las placas (x20 aumentos)	174
Fig. 4.36. Termogramas correspondientes a las placas obtenidas por CM.(a) Placas de 1mm de espesor, (b) placas de 2mm de espesor.....	175
Fig. 4.37 Curvas tensión-deformación representativas de los cuatro materiales. (a) 1mm de espesor (b) 2 mm de espesor.	178

Fig. 4.38 Ejemplo de determinación de los parámetros de fractura (C2 CM) mediante EWF: (a) Curvas F-d (en rojo, las no válidas); (b) Aplicación del criterio de Hill, donde la recta representa el valor de $1.15 \sigma_y$; (c) Regresión lineal de los puntos w_f vs. ℓ . Puntos no válidos-◇ (correspondientes a las curvas en rojo); puntos válidos-◆	181
Fig. 4.39 Evolución de los índices de cristalinidad χ_c y χ_d en función del proceso de transformación y del material.	185
Fig. 4.40. Variación del contenido de β -PP según el proceso de transformación y del material.	186
Fig. 4.41 Variación de las dimensiones de los cristales en la dirección de los planos (110), (130) y (040) según el proceso de transformación y del material.	188
Fig. 4.42 Evolución de los índices de orientación C_α , A_{110} y A_{130} en función del proceso de transformación y del material.	189
Fig. 4.43 Correlación entre la tensión a cedencia (σ_y) y el espesor cristalino perpendicular al plano (110) para el material C1 en MD. Las líneas externas marcan los límites de probabilidad del 95%.	191
Fig. 4.44 Parámetros de fractura del material C1 en función del espesor, considerando todos los procesos de transformación: (a) trabajo esencial específico, w_e (b) término plástico, βw_p	194
Fig. 4.45 Parámetros de fractura del material C2 en función del espesor, considerando todos los procesos de transformación: (a) trabajo esencial específico, w_e (b) término plástico, βw_p	195
Fig. 4.46 Parámetros de fractura del material C3 en función del espesor, considerando todos los procesos de transformación: (a) trabajo esencial específico, w_e (b) término plástico, βw_p	196
Fig. 4.47 Diferente evolución del trabajo esencial de fractura con respecto al índice de orientación A_{110} según el proceso de transformación para el material C1 (a) MD (b) TD	197
Fig. 4.48 Representación del trabajo específico esencial de fractura en función de múltiples parámetros: f_p y A_{110} en MD y χ_d y C_α en TD. R^2 es el coeficiente de regresión del ajuste por mínimos cuadrados entre el plano y los puntos.	199
Fig. 4.49 Micrografías obtenidas por MLP de la zona central de los filmes C3-C1-C3 (a) y H0-C3-H0 (b).	203
Fig. 4.50 Esquema indicando la forma de los frentes de flujo obtenidos durante la extrusión de los sistemas bicapa (a) y tricapa (b), indicando las zonas donde se obtuvieron las probetas laterales (L) y centrales (C).	205
Fig. 4.51 Espectros de difracción correspondientes a los sistemas analizados. Entre paréntesis se indican los planos correspondientes a los picos de difracción.	206
Fig. 4.52 Curvas F-d obtenidas de ensayos a tracción de las probetas centrales (C) y laterales (L) de los sistemas H0-C1 y H0-C1-H0.	207
Fig. 4.53 Micrografía MEB revelando la invasión de la zona de fractura en la zona plástica (H0-C1 MD).	209
Fig. 4.54 Vista frontal de probetas ensayadas en TD, correspondientes a los sistemas H0C1 (a) y C1H0C1 (b) ($\ell = 15\text{mm}$).	210
Fig. 4.55 Comparación de resultados de EWF preliminares (●) y definitivos (○) para el sistema H0-C1-H0 (MD).	211
Fig. 4.56 Micrografías de la superficie de fractura de los filmes ensayados en TD, indicando de forma esquemática la zona de la probeta de donde se ha obtenido cada imagen y las intercaras de los sistemas multicapa.	213

Índice de tablas

Tabla 2.1. Publicaciones en las que se emplea el método EWF para la caracterización a fractura de diferentes materiales	46
Tabla 2.2. Geometrías de la zona plástica y la relación con el parámetro β	49
Tabla 3.1. Propiedades básicas de los materiales según el fabricante, exceptuando los campos señalados con superíndices: a) procedente de estudios previos [15]; b) calculadas en el desarrollo de la tesis	69
Tabla 3.2 Presión de trabajo de las extrusoras en la obtención de filmes multicapa.....	76
Tabla 3.3 Resumen de las probetas preparadas (casillas marcadas con una X) para los ensayos mecánicos y de comportamiento a fractura en los cuatro materiales (H0, C1, C2 y C3)...	80
Tabla 3.4 Relación entre los índices de ductilidad, D_L ($\ell \approx 14$) y el tipo de fractura.....	108
Tabla 4.1: Valores de la fracción de piel (f_p) determinada en las placas.....	114
Tabla 4.2 Parámetros característicos de la fusión de las placas inyectadas obtenidos a partir de los termogramas.....	116
Tabla 4.3 Parámetros estructurales determinados por WAXS en pacas inyectadas.....	119
Tabla 4.4. Valores de las propiedades mecánicas obtenidos para las placas inyectadas.....	128
Tabla 4.5. Valores de los módulos de la piel y núcleo calculados con el modelo de tres capas.	131
Tabla 4.6 Parámetros de fractura de las placas inyectadas. Los campos sombreados corresponden a las fracturas de tipos enromamiento o estricción.	136
Tabla 4.7 Valores de fracción de piel en las láminas extruidas.....	150
Tabla 4.8 Parámetros característicos de la fusión de las láminas extruidas obtenidos a partir de los termogramas.....	152
Tabla 4.9 Parámetros estructurales determinados por WAXS en láminas extruidas	154
Tabla 4.10. Valores de las propiedades mecánicas obtenidos para las láminas extruidas.....	160
Tabla 4.11 Parámetros de fractura de las láminas extruidas. Los campos sombreados corresponden a las fracturas de tipos enromamiento o estricción	166
Tabla 4.12 Parámetros característicos de la fusión de las placas transformadas por CM obtenidos a partir de los termogramas.....	176
Tabla 4.13 Parámetros estructurales determinados por WAXS en placas obtenidas por CM..	177
Tabla 4.14. Valores de las propiedades mecánicas obtenidos para las placas obtenidas mediante moldeo por compresión	179
Tabla 4.15. Parámetros de fractura de las placas obtenidas por CM.....	182
Tabla 4.16 Coeficientes de correlación ($R_{x,y}$) entre los parámetros morfológicos y estructurales y la tensión a cedencia (σ_y) evaluada en MD para los cuatro materiales.	192
Tabla 4.17 Sistemas multicapa producidos por coextrusión.	203
Tabla 4.18 Estudio preliminar: Tipos de fractura.....	204
Tabla 4.19 Parámetros de cristalinidad y orientación de los filmes multicapa y monocapa.	205
Tabla 4.20 Caracterización mecánica de los filmes	208
Tabla 4.21 Parámetros de fractura de los sistemas producidos con los materiales H0 y C1. Los valores con fondo gris indican que el tipo de fractura es de “estricción”.....	211