

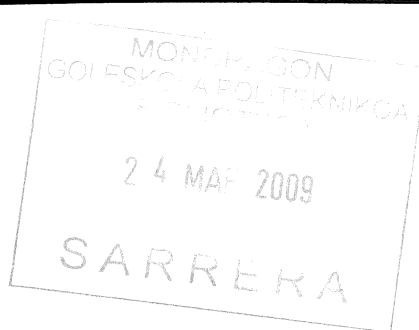
MONDRAGON UNIBERTSITATEA

**MEKANIKA SAILA, MONDRAGON GOI ESKOLA
POLITEKNIKOA**

**BIRZIKLAKETAREN ERAGINA POLIPROPILENO
ISOTAKTIKOAREN MIKROEGITURA, PROPIETATE
MEKANIKO ETA HAUSTURA PORTAERARENGAN**

Jon Aurrekoetxea Narbarte
2003





**EFEECTO DEL RECICLAJE SOBRE LA
MICROESTRUCTURA, LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS Y EL COMPORTAMIENTO A FRACTURA
DEL POLIPROPILENO ISOTÁCTICO**

**JON AURREKOETXEA NARBARTEK MU-ko Doktore gradua lortzeko
aurkeztutako memoria**

Zuzendariak

IDOIA URRUTIBEASCOA IRALA
Unibertsitateko Irakaslea (MU)

M^a LLUÏSA MASPOCH RUALDÀ
Unibertsitateko Katedraduna (UPC)

MONDRAGÓN UNIBERTSITATEA
MEKANIKA SAILA, MONDRAGON GOI ESKOLA POLITEKNIKOA

Arrasate, 2003 ekaina

M0089194

MGEP

00 100 036



Eskerrak

Lehenik eta behin Idoia Urrutibeaskoa eta Maria Lluisa MasPOCH, nire bi zuzendariak, eskertu nahi ditut nigan izan duten konfiantzagatik eta eman didaten askatasunagatik. Zuekin lan egiteak asko irakatsi dit, eta ziur nago etorkizunean ere gauza asko ikasiko dudala zuengatik. Eskerrik asko bihotz-bihotzetik Idoia. Moltes gràcies Maria Lluisa.

Urte hauetan Departamentuko lankide guztien laguntza jaso dut eta guztioi zor dizuet animozko hitzen bat, edo gehiago... Baina bereziki Mariasun, German eta Maria Jesus eskertu nahi ditut beti egon bai dira nire aldamenean, eta nire mixeriak gainditzen lagundu didatelako.

Fabrikazio saileko lagunak ere agurtu nahi ditut. Wilsonen eta Egurenen laguntzarik gabe ez dakit gauza asko nola bideratu ahal izango nukeen. Ezin inolaz Rafa Ortubai ahaztu! Hi bai hi tipua! Tesian pasa dudun unerik txarrena, moldearen fabrikazioa, pertsona zoragarri honen laguntzaz gainditu nuen.

Tesi lan hau Kataluinako nire lagunei esker bukatu ahal izan dut, bertan egin didaten harrera oso ona izan delako beti ere, eta beraiek ikasitakoa inolako trabarik gabe irakatsi didatelako. Mila esker Toni Martinez-i, CCP-ko zuzendaria, bertako taldean integratzeko eman dizkidan erreztasunengatik. Tonigo, Orlando, Nacho, Miguel, Haritz, Cedric eta David, zuekin lan egitea plazer bat izan da. Didac, zurekin lan egiteaz gain, bion artean sortu den laguntasuna oso garrantzitsua izan da urte hauetan zehar, musu handi bat zuri, Mariajoseri, Carlotari eta laster zuen familira gehituko den umeari.

Eskerrik asko Tomas, Pirineotako tontorrean esferulitei buruzko nire kexak jasateagatik! Naizena, neurri handi batean, nire familiari sor diot. Tesi lan hau gauzen zergatiaren garrantziaz hezi nautelako egin dudala ezin ahaztu. Aita, ama, zuek ikasteko eduki ez zenuten aukera niri emateagatik munduko musurik handiena.

Eta guztion gaintetik, mila esker Ilazki. Tesia gure elkarbizitzan bete-betean sartu izan da eta bioi zegokigun denbora lapurtu egin digu iraun duen bitartean, baina zure maitasunak eta ulermenak indartu egin naute arazoei aurre egiteko.

Urte hauetan eman didazuen laguntasuna bihotzean gordeko dut betirako, altxor eder bat bai da. Muxu handi bat guztioi.

LABURPENA

Birziklaketaren eragina polipropileno isotaktikoaren mikroegitura, propietate mekaniko eta haustura portaerarengan

Birziklaketa mekanikoak polipropilenoarengan (PP) duen eragina aztertzeko, injekziozko moldeaketaz hamar aldiz birprozesatua izan da. Ikerketa, egitura kimiko, liskatasun, kristalizazio zein urtze portaera, egitura supermolekularra, mikrogogortasuna, propietate mekaniko eta talka-haustura portaeren aldaketen ikasketan oinarritu da.

Egitura kimikoan aldaketarik ez egoteak eta liskatasunaren txikitzeak erabilitako baldintza esperimentaletan degradazio mekanismo nagusia molekulen haustura dela erakusten dute, eta ez oxidazioa.

Birziklaketa ziklo kopurua handitu eanean gertatzen den pisu molekular murrizteak molekulen mugikortasuna handitu eta beraien tolestaketa erretzen du, kristal lodiagoak eta kristaltasun maila handiagoak lortzen direlarik. Honetaz gain, kristalizazio isotermikoaren zinetika ere azkarragoa da birziklatutako materialietan molekula motzago eta gainurtze maila handiagoari esker. Bestalde, birziklaketa ziklo kopurua gehituz doan eanean itxurazko kristaltze tenperatura ere handituz doa.

Birziklatzeak esferuliten tamaina txikitu egiten du, ezpurutasun bezala gehitzen den hozi heterogeneo kopurua, injekzioan erabiltzen diren tenperatura eta ebakidura indarrek suntsitutakoa baino handiagoa delako. Bestalde, esferuliten arteko konexio maila ona da kasu guztietan, egituraren elkar-gurutzatze maila handia delako eta mugetan kontrakzioak sorturiko zulorik ikusten ez direlako.

Trakzio saiakuntzetan lortutako emaitzek birziklatutako PP-ek erabili-gabeak baino elastikotasun modulu eta elastikotasun muga handiagoa dutela erakutsi dute. Honen zergatia birziklatuen kristaltasun maila handiagoa dela dirudielarik. Haustura luzapena, aldiz, txikitu egiten da birziklaketaren ondorioz, portaera honen jatorria kristaltasun maila handiagoa eta pisu molekular txikiagoa izanik.

Hausturaren Mekanikako parametroei dagokienez, birziklaketak efektu negatiboa du. Erabili gabeko eta birziklatutako PP haustura aurpegi azterketatik haustura mikromekanismo nagusia *crazing*-a izan dela ondoriozta daiteke, pitzaduraren hedapena *crazing* honi esker gertatzen delarik. Pitzadura muturrean garatutako deformazio

plastiko gunea, eta bide batez haustura energia, erabili-gabeko PP-an birziklatuetan baino handiagoa da. Desberdintasun honen jatorria erabili-gabearen kristaltasun maila txikiagoa dela ondorioztatu da. Bestalde, erabili-gabeko materialearen pisu molekular handiagoak *craze* gehiago eta erresistenteagoak sortarazten ditu, haustura zailtasuna handituz.

Injekzioz lortutako laginen azal-bihotz egiturak haustura portaerarekiko eragina duela ere ondorioztatu da, erabili-gabeko eta birziklatutako PP-en arteko desberdintasunik topatu ez delarik. Mikrogogortasun emaitzek azala bihotza baino bigunagoa dela erakusten dute, kristaltasun mailan dauden desberdintasunen islada. Trakzioan gertatutako haustura-motek ere bi zonen arteko desberdintasunak erakusten dituzte. Trakzioan azalak portaera hauskorra du. Bihotza aldiz, tentsiopean txuritu egiten da eta luzapen handia jasan ostean hausten da. Desberdintasun honen jatorria azalean dagoen orientazio molekular handiagoa da. Talkaz hautsitako gainazalen azterketak erakusten duenez, kasu guztietan plastikoki deformaturiko gunea gehiago garatu da laginen barruko aldean gainazaletan baino. Honako hau, tentsio egoeraren eraginez gertatu dela ondorioztatu da, mikroegituraren eragina (kristaltasun maila) bigarren mailako delarik.

RESUMEN

Efecto del reciclaje sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y el comportamiento a fractura del polipropileno isotáctico

A fin de estudiar el *efecto del reciclaje sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y el comportamiento a fractura del polipropileno isotáctico* (PP), se le han aplicado hasta diez ciclos de reprocesado mediante moldeo por inyección. El estudio ha consistido en analizar las variaciones inducidas por el reciclaje en la estructura química, la viscosidad del fundido, el comportamiento de cristalización y de fusión, la estructura supermolecular, la microdureza, las propiedades mecánicas a tracción y el comportamiento a fractura en impacto.

La ausencia de cambios en la estructura química y el aumento del índice de fluidez sugieren que el principal mecanismo de degradación en las condiciones experimentales de este trabajo es la escisión de las macromoléculas, y no la oxidación.

La reducción del peso molecular con el número de ciclos de reciclaje aumenta la movilidad de las moléculas, además de facilitar su capacidad para plegarse, y consecuentemente se obtienen lamelas más gruesas y mayores tasas de cristalinidad. La cinética de cristalización isotérmica también es superior para los materiales reciclados debido a las moléculas más cortas y al mayor grado de sobrefusión. Además, la temperatura aparente de cristalización también aumenta con el número de ciclos de reciclaje.

El reciclaje reduce el tamaño esferulítico debido a que el número de núcleos heterogéneos introducidos en forma de impurezas es mayor que el número de núcleos destruidos por las altas temperaturas y esfuerzos de cizalladura inherentes al proceso de inyección. Se ha constatado que la conexión entre esferulitas es buena, ya que se observa una interpenetración de la estructura lamelar y además no se aprecian grandes huecos en las fronteras.

Los ensayos de tracción revelan que el mayor módulo de elasticidad y tensión de fluencia de los PP reciclados están asociados al aumento de la tasa de cristalinidad. Contrariamente, la deformación a la rotura disminuye con el número de ciclos de reciclaje, lo que se justifica por el aumento de la tasa de cristalinidad y la reducción del peso molecular.

El reciclaje tiene un efecto negativo sobre los parámetros de la Mecánica de la Fractura. La observación de las superficies de fractura de los PP virgen y reciclados pone de manifiesto que el principal micromecanismo de deformación y fractura es el *crazing*, a partir del cual se propaga la fisura inestable. La zona deformada plásticamente en la punta de la fisura, y consecuentemente también la energía absorbida, es mayor en el PP virgen que en los reciclados. Esta diferencia se atribuye a la menor tasa de cristalinidad del material virgen. Además, el mayor peso molecular del material virgen genera un mayor número de *crazes*, que a su vez son más resistentes, lo que se traduce en una mejora de la tenacidad a la fractura.

Se ha constatado que la estructura piel-núcleo inducida por el moldeo por inyección influye en el comportamiento a fractura, sin que haya diferencias entre el PP virgen y los reciclados. Los resultados de la microdureza muestran que la piel es más blanda que el núcleo, lo que se relaciona con las diferencias de cristalinidad entre ambas zonas. La piel y el núcleo también presentan diferentes características de rotura a tracción, ya que mientras la piel rompe de forma frágil, el núcleo presenta emblanquecimiento y rompe tras una deformación importante. Dicha diferencia se atribuye al mayor grado de orientación molecular de la piel, lo que reduce su capacidad de deformación. La observación de la superficie de fractura de las probetas rotas por impacto de todos los materiales muestra un mayor desarrollo de la zona deformada plásticamente en el núcleo que en la piel. Se ha demostrado que esto es debido más al estado tensional que a las diferencias morfológicas (tasa de cristalinidad) existentes entre las dos zonas.

ABSTRACT**Effects of recycling on microstructure, mechanical properties and fracture behaviour of isotactic polypropylene**

Polypropylene (PP) has been injection moulded several times to mimic the effect of recycling procedures. The influence of the recycling has been studied by following changes in chemical structure, melt viscosity, melting and crystallisation behaviour, supermolecular structure, microhardness, tensile properties and impact fracture behaviour.

The absence of changes in the chemical structure and the increase of the melt flow index suggest that chain scission, and not oxidation, is the dominant degradation mechanism under the experimental conditions.

The observed reduction of the molecular weight with recycling increases the mobility and the ability to fold of the chains, allowing the formation of thicker lamellae and higher degree of crystallinity. The crystallisation rate is also enhanced with recycling due to the shorter molecules and higher apparent degree of supercooling. Furthermore, the apparent crystallisation temperature also increases with recycling.

Recycling reduces the spherulite size since the quantity of heterogeneous nuclei introduced as impurities is greater than the nuclei destroyed by the high temperature and shearing inherent in injection moulding.

The higher elastic modulus and yield stress of the recycled PP seems to be correlated with their higher degree of crystallinity. However, the lower elongation at break is justified by the increase of the degree of crystallinity and the decrease of the molecular weight.

Fracture Mechanics parameters values are higher for the virgin PP than for the recycled ones. Fracture surface observation has revealed that the main micromechanism of fracture for virgin and recycled PP is crazing, which leads to the nucleation and unstable propagation of cracks. The size of the plastically deformed area, and consequently the absorbed fracture energy, is larger for the virgin than for the recycled PP. This is due to the lower degree of crystallinity of the former. Furthermore, the greater molecular weight of the virgin material leads to larger number of crazes and their resistance to break is enhanced, resulting in improved fracture toughness.

Injection moulding induced skin-core structure has been shown to exhibit a great effect on fracture mode, with no differences between virgin and recycled PP. Microhardness results show an evolution from low values at the skin layer to higher ones at the core region. This variation is justified by the different degrees of crystallinity between both regions. Fracture surfaces analysis of tensile and impact test specimens also show differences between the skin and the core layers. Under tensile load the skin layer breaks in a brittle mode. However, the core region is stress-whitened and ruptures after high elongation. This difference in behaviour is justified by the higher molecular orientation at the skin-layer. Fracture surface observation on impact specimens of all materials reveals that plastic deformation is higher at the core region than at the skin layers in all materials, which is related to stress-state rather than to morphological parameters.

INDICE

AGRADECIMIENTOS	i
LABURPENA	ii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
INDICE	viii
LISTA DE SIMBOLOS	xi
LISTA DE FIGURAS	Xv
LISTA DE TABLAS	xix
<u>CAPITULO 1. INTRODUCCION GENERAL</u>	3
1.1 INTRODUCCION	3
1.2 OBJETIVOS	5
<u>CAPITULO 2. INTRODUCCION TEORICA</u>	9
2.1 POLIPROPILENO	9
2.2 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LA CADENA MOLECULAR DEL POLIPROPILENO	9
2.2.1 Estructura química del polipropileno	9
2.2.2 Configuración espacial del polipropileno	10
2.2.3 Peso molecular y su distribución	10
2.3 MORFOLOGÍA	12
2.3.1 Red cristalina del polipropileno isotáctico	12
2.3.2 Estructura lamelar	13
2.3.3 Estructura supermolecular	16
2.3.4 Estructura piel-núcleo	17
2.4 CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS	18
2.4.1 Cristalización	18
2.4.2 Fusión	23
2.5 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS POLÍMEROS	23
2.5.1 Tensión y deformación	23
2.5.2 Ensayo de tracción	26
2.6 COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE LOS POLÍMEROS	27

2.6.1 Micromecanismos de deformación y de fractura	27
2.6.2 Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM)	33
2.7 RECICLAJE	39
2.7.1 Métodos de reciclaje de plásticos	39
2.7.2 Mecanismos de degradación termo-mecánicos del PP	40
<u>CAPITULO 3. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES</u>	45
3.1 MATERIALES Y PREPARACIÓN DE PROBETAS POR INYECCIÓN	45
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA	48
3.3 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ	48
3.4 ESTRUCTURA SUPERMOLECULAR	48
3.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	49
3.5.1 Cristalización isotérmica	50
3.5.2 Cinética de cristalización isotérmica	51
3.5.3 Determinación de la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0)	54
3.5.4 Ensayos dinámicos de fusión y cristalización	55
3.6 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	56
3.6.1 Ensayo de tracción	56
3.6.2 Microdureza Vickers	58
3.7 CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A FRACTURA	59
3.7.1 Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (LEFM) aplicada a impacto Charpy	59
3.7.2 Ensayos de impacto de baja energía o de rebote	65
3.7.3 Fractografía	65
<u>CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION</u>	69
4.1 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN	69
4.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	69
4.1.2 Medida del índice de fluidez (MFI)	70
4.1.3 Conclusiones sobre los mecanismos de degradación	72
4.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS TÉRMICO	73
4.2.1 Cinética de cristalización isotérmica	73
4.2.2 Temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0)	78
4.2.3 Fusión y cristalización dinámica	81
4.2.4 Conclusiones del análisis térmico	82

4.3 ESTRUCTURA SUPERMOLECULAR	84
4.3.1 Tipo y diámetro medio de esferulita	84
4.3.2 Conclusión del estudio de la estructura esferulítica	86
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS	87
4.4.1 Comportamiento a tracción	87
4.4.2 Módulo de elasticidad, tensión de fluencia y deformación a rotura	89
4.4.3 Conclusiones del comportamiento mecánico	94
4.5 CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A FRACTURA	95
4.5.1 Curvas de impacto: Requisitos experimentales	95
4.5.2 Efecto del número de ciclos de reciclaje sobre los parámetros de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal	99
4.5.3 Micromecanismos de deformación y fractura. Análisis fractográfico	101
4.5.4 Relación entre los parámetros de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal y los micromecanismos de deformación y fractura	108
4.5.5 Efecto de la morfología piel-núcleo inducida por el proceso sobre el desarrollo de la zona deformada plásticamente (r_y)	113
4.5.6 Conclusiones del comportamiento a fractura	120
<u>CAPITULO 5. CONCLUSIONES GENERALES</u>	123
5.1 CONCLUSIONES	123
5.2 LÍNEAS FUTURAS	126
5.2.1 Revalorización del polipropileno reciclado	126
5.2.2 Reciclaje mecánico y revalorización de los compuestos de polipropileno	127
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	131
<u>ANEXO 1. PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTA TESIS</u>	139

LISTA DE SIMBOLOS

- a Longitud de la fisura
- A_c Factor de verificación de las condiciones de deformación plana
- A_0 Area inicial de la sección transversal de la probeta de tracción
- b Distancia desde la superficie de la probeta hasta la posición de medida
- B Espesor de la probeta prismática
- C_i Constante de la función de ajuste de la curva experimental de impacto ($i=1, 2, 3, 4, 5, 6$)
- d Longitud de la diagonal de la huella de indentación
- E Módulo de elasticidad
- E_{impact} Módulo de elasticidad a impacto
- F Fuerza de contacto para la medición de la microdureza
- F_{max} Fuerza máxima
- F_1 Fuerza inercial de impacto
- $g(X)$ Función de la cantidad de material cristalizado desde el fundido
- G Energía libre de Gibbs del sistema
- $G(T)$ Velocidad de crecimiento
- G_c Tasa crítica de liberación de energía elástica o energía de fractura
- G_{Ic} Energía de fractura en modo I calculada a partir de la curva de ajuste
- G_{Ic}' Energía de fractura en modo I calculada a partir de la curva experimental
- $h(T)$ Función de la temperatura que sirve para describir la cinética de cristalización
- H_v Microdureza Vickers
- H Entalpía del sistema
- i Fracción discreta de macromoléculas de un mismo peso molecular
- $i. d.$ dirección de inyección
- k Constante cinética
- K Factor de intensidad de tensiones
- K_c Factor crítico de intensidad de tensiones o tenacidad de fractura
- K_{Ic} Tenacidad de fractura en modo I
- l Espesor lamelar
- L Distancia entre apoyos en el ensayo de impacto Charpy
- l_b Longitud de la zona calibrada en el punto de rotura
- l_0 Longitud inicial de la zona calibrada
- L_t Longitud de las probetas prismática

- m* Masa del impactor
- M* Peso molecular
- M_e* Peso molecular entre dos puntos de enmarañamiento
- M_i* Peso molecular de la fracción *i*
- \bar{M}_n Peso molecular medio en número
- M_{pr}* Peso molecular monómero de propileno
- \bar{M}_w Peso molecular medio en peso
- \bar{M}_w / \bar{M}_n Polidispersidad
- n* Exponente de Avrami
- n_r* número de ciclos de reciclaje mecánico
- n_p* Grado de polimerización
- N_i* Número de moléculas de la fracción discreta *i*
- N(T)* Velocidad de nucleación
- p* Presión hidrostática
- PP Polipropileno isotáctico
- PP-R0 Polipropileno virgen
- PP-R1 Polipropileno reciclado una vez
- PP-R2 Polipropileno reciclado dos veces
- PP-R3 Polipropileno reciclado tres veces
- PP-R4 Polipropileno reciclado cuatro veces
- PP-R5 Polipropileno reciclado cinco veces
- PP-R6 Polipropileno reciclado seis veces
- PP-R7 Polipropileno reciclado siete veces
- PP-R8 Polipropileno reciclado ocho veces
- PP-R9 Polipropileno reciclado nueve veces
- PP-R10 Polipropileno reciclado diez veces
- r* módulo de las coordenadas polares
- r₁* Tamaño de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura según Irwin
- r₀* Espesor de piel en la que la contribución del estado de tensión plana es efectiva
- r_y* Tamaño de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura
- R* Tamaño de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura según Dugdale
- s* Radio del embrión
- S* entropía del sistema

- t Tiempo transcurrido desde el comienzo de la cristalización
- t_c Tiempo de fractura en impacto
- t_0 Tiempo de inducción
- $t_{1/2}$ Tiempo al 50% de la cristalización
- T Temperatura absoluta
- T_{app} Temperatura aparente de cristalización
- T_c Temperatura de cristalización
- T_m Temperatura de fusión
- T_m^0 Temperatura de fusión en equilibrio
- X Medida del grado de cristalización
- \dot{x} Velocidad de cristalización global
- X_t Fracción en peso del porcentaje de material cristalizado para un tiempo t
- $X_{t=\infty}$ Fracción en peso del porcentaje de material cristalizado para un tiempo $t=\infty$
- $Y(a/W)$ Factor de calibración para el cálculo de K_{Ic}
- U_e Energía de deformación elástica
- U_c Energía gastada por el péndulo en el instante de la fractura
- v_0 Velocidad inicial de impacto
- V_0 Volumen total de material fundido antes de comenzar la cristalización
- W Anchura de las probetas prismáticas
- W_e Trabajo realizado por las fuerzas externas
- z Proporción entre la longitud de la fisura y la anchura de la probeta prismática (a/W)
- α Constante geométrica de cristalización
- α -PP Polipropileno monoclinico
- β -PP Polipropileno hexagonal
- δ Flecha en el ensayo de flexión tres puntos
- e_b Deformación a rotura
- ϵ_y Deformación en el punto de fluencia
- ϕ Factor de calibración para el cálculo de G_{Ic}
- γ -PP Polipropileno triclinico
- γ_s Energía superficial
- γ Factor de proporcionalidad entre el tamaño lamelar inicial y final
- ν Coeficiente de Poisson
- θ Angulo de las coordenadas polares

- ρ Radio de curvatura de la punta de la fisura
- ρ_m Densidad del fundido
- ρ_c Densidad cristalina
- σ_b Resistencia a la tracción
- σ_e Energía superficial de las lamelas
- σ_f Tensión de rotura
- σ_0 Tensión aplicada
- σ_p Tensor de tensiones de cizalladura
- $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ Tensiones normales
- $\sigma_{12}, \sigma_{21}, \sigma_{23}, \sigma_{32}, \sigma_{31}, \sigma_{13}$ Tensiones de cizalladura
- σ_t Tensión en la punta de la fisura en la dirección del eje principal
- σ_y Tensión de fluencia
- τ Periodo de la oscilación inercial en el ensayo de impacto
- δa Incremento de la longitud de la fisura
- δA Incremento del área de la fisura
- Δg_f Diferencia de energía libre por unidad de volumen de la transición fundido-cristalino
- ΔH_t Calor de cristalización para un tiempo t dado
- ΔH_c Calor de cristalización total
- Δh_f Diferencia de entalpía por unidad de volumen de la transición fundido-cristalino
- Δs_f Diferencia de entropía por unidad de volumen de la transición fundido-cristalino
- ΔG^* energía de activación de los núcleos estables
- ΔH_m Calor de fusión
- ΔH_m^0 Calor de fusión por unidad de volumen en estado de equilibrio
- ΔT Sobrefusión

LISTA DE FIGURAS

Nº	Descripción	Pág.
2.1	Isomerismo de posición en el PP: (a) cabeza con cola; (b) cola con cola; (c) cabeza con cabeza.	10
2.2	Configuración espacial del polipropileno: (a) isotáctico; (b) sindiotáctico; (c) atáctico. El grupo metilo es representado por el símbolo A.	10
2.3	Representación esquemática de la jerarquía morfológica de una pieza de PP moldeada por inyección.	12
2.4	Configuración en hélice 3/1 de una molécula de polipropileno. Los grupo 1, 1' y 1'' coinciden en una misma línea, al igual que los grupos 2, 2' y 2'', y los grupos 3 y 3'. Los átomos de hidrógeno no se han representado.	13
2.5	Representación esquemática de la estructura lamelar de un polímero semicristalino cristalizado partiendo desde un estado fundido (l es el espesor lamelar y σ_e la energía superficial de la lamela).	14
2.6	Representación esquemática de una estructura semicristalina.	15
2.7	Estructura esferulítica representada de forma esquemática.	17
2.8	Diagrama de cristalización en el que se indican el tiempo de inducción (t_0) y el tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$).	19
2.9	Variación del incremento de energía libre (ΔG) de un sistema en función del tamaño del núcleo (s) para una temperatura inferior a la de fusión en equilibrio (T_m^0).	21
2.10	Representación esquemática de las tensiones inducidas por las fuerzas superficiales en un sistema de coordenadas cartesianas.	24
2.11	Esquema de las tensiones normales en el caso de una placa de espesor reducido.	25
2.12	Curva tensión-deformación típica de un ensayo de tracción realizado sobre un polímero semicristalino ensayado a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea y la de fusión.	26
2.13	Representación esquemática de una <i>craze</i> .	28
2.14	Generación de una fisura a partir de una <i>craze</i> .	30
2.15	Estado tensional en un punto próximo a la punta de una fisura en una placa infinita cargada uniformemente.	36
2.16	Los tres modos de desplazamiento de las superficies de una fisura son; (a) modo I de abertura o modo de tracción; (b) modo II de deslizamiento, y (c) modo III de desgarro.	38
2.17	Representación esquemática del estado tensional según la solución elástica y zona deformada plásticamente en la punta de la fisura.	38
3.1	Esquema del ciclo de reciclaje (a), y probetas de tracción (ASTM D-638-97, tipo I) inyectadas durante el ciclo de reciclaje (b).	46
3.2	Dimensiones de las probetas prismáticas ASTM D-647.	47
3.3	Representación esquemática de la zona analizada para el estudio de la estructura supermolecular, la dirección de inyección está identificada por la flecha <i>d.i.</i>	48
3.4	Proceso de cristalización isotérmica.	50

Nº	Descripción	Pág.
3.5	Curva de enfriamiento a 45°C/min en la que se identifican el rango de temperaturas de cristalización y la temperatura en la que comienza la cristalización.	51
3.6	Curva típica de DSC para una cristalización isotérmica.	52
3.7	Evolución típica del proceso de cristalización (X) en función del tiempo.	53
3.8	Ejemplo de la representación lineal de la ecuación de Avrami (3.4) para obtener n y k .	53
3.9	Curva típica de DSC para un barrido de fusión, en el que se indica la temperatura de fusión experimental (T_m).	54
3.10	Representación gráfica de la temperatura de fusión experimental (T_m) en función de la temperatura de cristalización isotérmica (T_c) según la teoría de Hoffman-Weeks para calcular la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) del PP-R1.	55
3.11	Curva DSC típica de calentamiento mostrando el área correspondiente al calor de fusión (ΔH_m) de una muestra de PP.	56
3.12	Representación esquemática de las dimensiones de la zona calibrada en las probetas de tracción (a), y criterio de rotura válido (b).	58
3.13	Geometría de las probetas de microdureza. Las indentaciones se realizaron en el plano xy a lo largo de la dirección x . La dirección de inyección (<i>d. i.</i>) es paralela al eje z .	59
3.14	Curva típica de impacto Charpy registrada mediante un equipo instrumentado; en el que se indican la fuerza máxima F_{max} , la fuerza de inercia F_1 , el tiempo de fractura t_c y el periodo de la oscilación inercial τ .	60
3.15	Probeta SENB (<i>Single Edge Notched Bend</i>) para ensayos de fractura.	62
4.1	Configuración de la estructura química del PP, en la que P , S y T se refieren a los carbonos primario, secundario y terciario respectivamente.	69
4.2	Espectro FTIR del PP-R0 (superior) y PP-R10 (inferior).	70
4.3	Índice de fluidez (MFI) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r).	71
4.4	Isotermas de cristalización a 128°C del PP-R0 y del PP-R10 en las cuales se han marcado los intervalos de tiempo entre los que sucede la cristalización. La curva de PP-R10 se ha desplazado verticalmente.	74
4.5	Variación del exponente de Avrami (n) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r). Los resultados corresponden a las muestras cristalizadas isotérmicamente a 128°C.	75
4.6	Evolución de la constante cinética (k) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r). Los resultados corresponden a las muestras cristalizadas isotérmicamente a 128°C.	76
4.7	Sobrefusión ($\Delta T = T_m^0 - T_c$) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r). La temperatura de cristalización isotérmica (T_c) se mantiene constante a 128°C en todos los casos.	77
4.8	Evolución del tiempo de cristalización al 50% ($t_{1/2}$) con el número de ciclos de reciclaje (n_r). La temperatura de cristalización isotérmica (T_c) se mantiene constante a 128°C en todos los casos.	78
4.9	Curva DSC de fusión del PP-R0 y del PP-R10; la curva PP-R10 está desplazada verticalmente. El resto de materiales también presentan un solo pico cercano a 164°C.	78
4.10	Temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r).	80

Nº	Descripción	Pág.
4.11	Factor de proporcionalidad (γ) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r).	80
4.12	Evolución de la tasa de cristalinidad (X_c) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r). Todas las muestras tienen la misma historia térmica que consiste en la cristalización isotérmica a 128°C a partir del fundido.	81
4.13	Evolución de la temperatura aparente de cristalización (T_{app}) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r).	82
4.14	Estructura esferulítica de tipo- α del PP-R1. El PP-R6 presenta el mismo tipo de esferulitas.	84
4.15	Detalle de la frontera entre esferulitas del PP-R1, el nivel de conexión inter-esferulítico es similar en todas las zonas de las muestras y todos los PP estudiados.	86
4.16	Sobrefusión ($\Delta T = T_m^0 - T_{app}$) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r).	85
4.17	Curva típica de tracción para los materiales estudiados en la que se representan los diferentes mecanismos de deformación; elástica (I), emblanquecimiento por <i>crazing</i> (II), formación del cuello (III), propagación acompañada de fibrilación (IV) y rotura (V).	88
4.18	Detalle de la rotura de una probeta de tracción en la que se indican la superficie de rotura de la piel (—) y del núcleo (---).	89
4.19	Evolución del módulo de elasticidad (E) y de la tensión de fluencia (σ_y) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r), figuras (a) y (b) respectivamente.	90
4.20	Evolución del módulo de elasticidad (E) y de la tensión de fluencia (σ_y) en función de la tasa de cristalinidad (X_c), figuras (a) y (b) respectivamente.	91
4.21	Deformación a rotura (ϵ_b) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r).	92
4.22	Relación entre la deformación a rotura (ϵ_b) y la tasa de cristalinidad (X_c).	93
4.23	Deformación a rotura (ϵ_b) en función del índice de fluidez (MFI).	93
4.24	Curva experimental de impacto $F-t$ típica de todos los materiales investigados.	95
4.25	Curva experimental de impacto $F-t$ modelizada por una función compuesta por una contribución estática y otra dinámica.	96
4.26	Obtención de G_{Ic} con la energía U_c calculada a partir del área bajo la curva experimental (\square) y bajo la curva estática (\diamond).	97
4.27	Representaciones lineales de los resultados de impacto para el material PP-R1, en los que las pendientes corresponden a G_{Ic} en el caso de la figura (a) y a K_{Ic} en (b).	98
4.28	Efecto del número de ciclos de reciclaje (n_r) sobre la tenacidad (K_{Ic}) (a) y la energía de fractura (G_{Ic}) (b).	100
4.29	Superficie de fractura en el que se distinguen tres zonas; la zona de inducción a la fractura (A), la zona rugosa (B) y la lisa (C). La región compuesta por A y B representan la zona deformada plásticamente (r_y). La dirección de propagación de la fisura se indica mediante la flecha blanca.	101
4.30	Generación y desarrollo de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura de una probeta sometida a impacto. La zona de deformación consiste en un grupo de <i>crazes</i> dispersas homogéneamente.	102

N°	Descripción	Pág.
4.31	Topología de la superficie de fractura en la zona de inducción a la fractura (del PP-R1, pero también característica del PP-R6), en la que se aprecia la forma de parche característica dejada por la rotura de la estructura fibrilar de las <i>crazes</i> .	104
4.32	Esquema de la trayectoria de propagación de una fisura a través de una <i>craze</i> en la zona de aceleración de la fisura, tras la cual se genera la topología de parches característica de la zona de inducción a la fractura.	104
4.33	Micrografía (del PP-R1, pero también característica del PP-R6) de la zona de inducción a la fractura en la que se observan los restos de la estructura fibrilar rota por el efecto termo-mecánico.	105
4.34	Micrografía en la que se aprecia la trayectoria intra-esferulítica de propagación de la fisura en la zona de inducción a la fractura (micrografía tomada en el PP-R1, aunque es característica también del PP-R6).	106
4.35	Superficie de fractura en la zona rugosa del PP-R1. El PP-R6 también presenta una zona homóloga a ésta.	107
4.36	Esquema de la trayectoria de propagación de la fisura a través de la zona deformada plásticamente. Las letras <i>A</i> y <i>B</i> representan la zona de inducción a la fractura y la zona rugosa respectivamente.	108
4.37	Micrografía de la superficie de fractura en la zona lisa del PP-R1. El PP-R6 también presenta una zona homóloga a ésta.	108
4.38	Micrografía de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura (r_y) para PP-R1 (a) y PP-R6 (b). La longitud inicial de la fisura es igual en los dos materiales.	109
4.39	Tamaño de la zona deformada plásticamente (r_y) en función de la distancia desde la superficie de la probeta (<i>b</i>). La raya continua (—) corresponde al PP-R6 y los puntos (♦) al PP-R1.	110
4.40	Representación esquemática de la dependencia del tamaño de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura (r_y) con respecto a la tensión de fluencia (σ_y), en la que se puede apreciar el efecto de la menor tensión de fluencia del PP-R1.	110
4.41	Zona contigua a la punta de la fisura donde se pueden distinguir las diferencias en la superficie de fractura entre la piel y el núcleo. El símbolo r_y representa la zona deformada plásticamente.	113
4.42	Evolución de la microdureza (H_v) en función de la distancia desde la superficie de la probeta (<i>b</i>) para el PP-R1 (a) y el PP-R6 (b).	115
4.43	Representación esquemática de la distribución de tensiones en la punta de una fisura aguda.	116
4.44	Extensión de la zona deformada plásticamente (r_y) en función de la microdureza (H_v) para el PP-R1 y el PP-R6.	118
4.45	Extensión de la zona deformada plásticamente (r_y) en función de la distancia desde la superficie de la probeta (<i>b</i>) para el PP-R1 (a) y el PP-R6 (b). Se representan la distribución de los estados tensionales.	119

LISTA DE TABLAS

Nº	Descripción	Pág.
3.1	Resumen de las técnicas experimentales.	66
4.1	Resultados del índice de fluidez (MFI).	71
4.2	Resultados de los ensayos de cristalización isotérmica. Parámetros de Avrami, exponente (n) y constante cinética (k). Valores medios obtenidos a partir de un mínimo de tres medidas.	74
4.3	Tiempos de cristalización al 50% ($t_{1/2}$) para $T_c=128^\circ\text{C}$. Valores medios obtenidos a partir de un mínimo de tres medidas.	77
4.4	Temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) y factor de proporcionalidad (γ) calculados mediante el método de Hoffmas-Weeks.	79
4.5	Tasa de cristalinidad (X_c) y temperatura aparente de cristalización (T_{app}).	81
4.6	Diámetro medio esferulítico (ϕ), constante cinética (k) y grado de sobrefusión dinámico (ΔT) del PP-R1 y el PP-R6.	85
4.7	Valores del módulo de elasticidad (E) de la tensión de fluencia (σ_y) obtenidos mediante ensayos de tracción a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 50 mm/min. Valores medios calculados a partir de un mínimo de cinco medidas.	89
4.8	Valores de la deformación a rotura (ϵ_b) obtenidos mediante ensayos de tracción a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 50 mm/min. Valores medios calculados a partir de un mínimo de cinco medidas.	92
4.9	Factor de validación de las condiciones de deformación plana (A_c , ecuación 3.22), longitud de ligamento ($W-a$), espesor (B) y longitud de entalla inicial (a)	99
4.10	Valores de tenacidad de fractura (K_{Ic}) y de energía de fractura (G_{Ic}).	99
4.11	Módulo elástico a impacto (E_{impact}), tenacidad de fractura (K_{Ic}), energía de fractura (G_{Ic}) experimental y teórica calculada según la ecuación (2.24) ($\nu = 0.3$ [KARGER-KOCSIS-99]).	100
4.12	Valores de tenacidad de fractura (K_{Ic}) y del espesor de la piel en el que las condiciones de tensión plana son efectivas (r_0 , ecuación 4.1).	117

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos treinta años el consumo de los materiales plásticos, y consecuentemente los residuos plásticos, ha experimentado un crecimiento espectacular, hasta tal punto que hoy en día son imprescindibles para mantener el nivel de bienestar de la sociedad. Este rápido crecimiento ha coincidido con el nacimiento del movimiento ecologista, en el cual los residuos son percibidos como un problema de la sociedad moderna [PAPASPYRIDES-96]. Por lo tanto, hoy más que nunca, la industria debe gestionar sus residuos. El hecho de que el polipropileno (PP) sea un material de gran consumo, hace que su reciclaje sea interesante tanto desde el punto de vista medioambiental como desde el económico.

Durante el reciclaje mecánico, debido a las elevadas temperaturas y esfuerzos de cizalladura inherentes al proceso, el polipropileno sufre una degradación termomecánica muy severa que se traduce en un deterioro de sus propiedades [CATALINA-98, GONZALEZ-98, HINSKEN-91, MARRONE-96b, TIGANIS-96, YING-91]. El conocimiento del origen de esta degradación y sus consecuencias sobre las propiedades del material reciclado es de gran importancia a fin de determinar aspectos tales como el número máximo de ciclos de reciclaje que puede soportar el plástico, las técnicas experimentales más sensibles a la caracterización de la degradación del plástico reciclado, la aditivación más adecuada para la disminución de la degradación, o las condiciones de proceso que minimicen la degradación.

Del análisis de los trabajos mencionados anteriormente se pueden sacar dos conclusiones principales; a) los trabajos son parciales, analizan con detalle un solo aspecto (estructura química, estructura molecular o propiedades mecánicas), sin correlacionar las variaciones morfológicas con el comportamiento mecánico del material reciclado, y b) las propiedades mecánicas que más se deterioran son el alargamiento a la rotura y la resiliencia, pero en ningún caso se ha aplicado la Mecánica de la Fractura ni se ha realizado un estudio fractográfico para caracterizar este deterioro

1. Introducción general

de las propiedades de fractura. Por todo esto, la aportación de la tesis es la determinación del efecto del reciclaje mecánico sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y el comportamiento a fractura del polipropileno (PP), así como la correlación entre todos ellos.

El presente documento se ha dividido en cuatro grandes bloques que comprenden una introducción teórica (Capítulo 2), la descripción de los materiales y métodos experimentales (Capítulo 3), la presentación de los resultados y discusiones (Capítulo 4) y finalmente las conclusiones generales (Capítulo 5).

En la introducción teórica (Capítulo 2) se describen los parámetros morfológicos del polipropileno; las bases teóricas de la cristalización y fusión de polímeros; las propiedades mecánicas; el comportamiento a fractura de los materiales poliméricos con sus micromecanismos de deformación y fractura, así como las bases teóricas de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal; y finalmente se describen los métodos de reciclaje de plásticos, y los mecanismos de degradación termo-mecánica del PP.

En el Capítulo 3 se describen los materiales y las técnicas experimentales que se han utilizado para la realización de este trabajo. Las técnicas experimentales cubren aspectos relativos a la caracterización molecular, morfológica, térmica, mecánica y de fractura.

Los resultados obtenidos en este trabajo y su discusión se presentan en el Capítulo 4, que se divide en cinco grandes apartados. Al final de cada uno de ellos se incluye un subapartado donde se presentan las conclusiones parciales. Los primeros resultados, de espectroscopía infrarroja y del índice de fluidez, determinan el mecanismo de degradación. En el segundo apartado se estudia las consecuencias de esta degradación sobre el comportamiento de fusión y cristalización mediante calorimetría diferencial de barrido. Estos resultados son fundamentales para comprender las variaciones morfológicas inducidas por el reciclaje, y sirven para comprender el comportamiento mecánico y de fractura de los materiales reciclados y del virgen. Para completar el estudio morfológico se presenta el efecto del reciclaje sobre la estructura supermolecular. En la cuarta serie de resultados se describen las propiedades mecánicas basándose en los resultados obtenidos de los ensayos de tracción. Todas las variaciones de las propiedades mecánicas se justifican por los parámetros morfológicos descritos anteriormente. En el último apartado se presentan los resultados del comportamiento a fractura. Los parámetros característicos de la Mecánica de la Fractura se completan con

el estudio fractográfico. Esta complementaridad permite relacionar la morfología de los diferentes polipropilenos con su comportamiento a fractura, lo que representa una de las principales aportaciones de este trabajo.

Finalmente, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones generales de este trabajo, que sintetizan de manera global las conclusiones parciales de cada uno de los apartados mencionados en el capítulo 4. Basándose en las conclusiones generales, también se plantean posibles líneas futuras de trabajo.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis es determinar el efecto del reciclaje mecánico sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y el comportamiento a fractura del polipropileno (PP). Este objetivo principal se puede dividir en los siguientes objetivos operativos:

1. Caracterizar los mecanismos de degradación inducidos por el proceso de reciclaje mediante el análisis de la estructura química y la estructura molecular.
2. Analizar el efecto del reciclaje sobre el comportamiento de cristalización y de fusión, y explicar estos resultados basándose en los mecanismos de degradación.
3. Determinar las variaciones de la estructura supermolecular y relacionar los resultados con los obtenidos en el estudio de la cinética de cristalización.
4. Comparar las propiedades mecánicas del polipropileno virgen y de los reciclados mediante el ensayo de tracción, y justificar los resultados con la microestructura de cada uno de ellos.
5. Determinar los parámetros de la Mecánica de la Fractura y los micromecanismos de deformación y fractura del polipropileno virgen y reciclado sometidos a impacto, y relacionar los resultados con la microestructura de cada uno de ellos.

2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.1 POLIPROPILENO

El polipropileno isotáctico (PP) es una de las poliolefinas más consumidas a escala mundial, ya que sus propiedades pueden ser adaptadas a una gran variedad de requerimientos mediante modificaciones químicas (polimerización, copolimerización, mezcla reactiva,...) o físicas (mezclándolo, añadiendo aditivos o refuerzos). Incluso, si la modificación se realiza correctamente, el PP puede ser utilizado como un termoplástico técnico, por ejemplo en sectores como el de automoción o electrodomésticos.

En lo que respecta a sus propiedades generales, el éxito se atribuye a la combinación de propiedades más que a una propiedad concreta. El PP posee una buena combinación de rigidez y tenacidad, excelente resistencia a fatiga, buena resistencia a la abrasión y bajo coeficiente de fricción, excelentes propiedades eléctricas, buena resistencia química, una de las densidades más bajas, superficie brillante y es fácil de procesar [MOORE-96].

2.2 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LA CADENA MOLECULAR DEL POLIPROPILENO

Para describir una macromolécula son necesarios tres niveles [MONASSE-95]:

1. La estructura química;
2. La configuración espacial;
3. El peso molecular y su distribución.

2.2.1 Estructura química del polipropileno

La polimerización de la molécula asimétrica de propileno $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ permite obtener tres secuencias (Fig. 2.1).

2. Introducción teórica

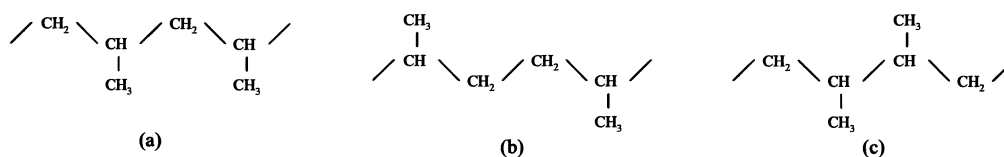


Figura 2.1. Isomerismo de posición en el PP: (a) cabeza con cola; (b) cola con cola; (c) cabeza con cabeza.

El efecto estérico del grupo metilo favorece la secuencia cabeza con cola, lo que confiere una gran regularidad a la cadena de PP, mientras que las secuencias cabeza con cabeza y cola con cola son menos probables.

2.2.2 Configuración espacial del polipropileno

La configuración del PP se define por la posición espacial de los grupos metilo. Debido a la asimetría de la molécula de PP, existen tres posibles configuraciones; isotáctica, sindiotáctica y atáctica. En el PP isotáctico, todos los grupos metilo (representado en la Fig. 2.2 por el símbolo A) están situados en el mismo lado de la cadena principal (Fig. 2.2.a). En el caso del PP sindiotáctico, los grupos metilo se colocan alternativamente en ambos lados de la cadena principal (Fig. 2.2.b), mientras que en el PP atáctico, el posicionamiento de los grupos metilo es totalmente aleatorio (Fig. 2.2.c).

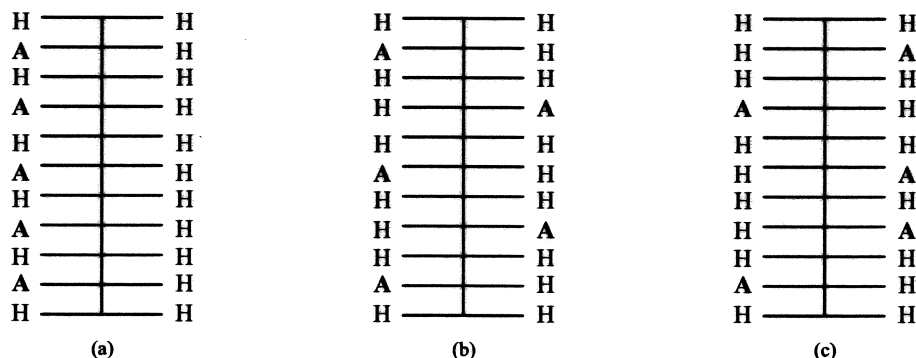


Figura 2.2. Configuración espacial del polipropileno: (a) isotáctico; (b) sindiotáctico; (c) atáctico. El grupo metilo es representado por el símbolo A.

2.2.3 Peso molecular y su distribución

Muchas de las propiedades de los materiales poliméricos dependen del tamaño de las macromoléculas, que a su vez, depende del proceso de polimerización. Una cadena de PP

homopolímero está constituida únicamente por unidades repetitivas de propileno: $(\text{CH}_2\text{-CHCH}_3)_n$. El grado de polimerización (n_p) representa el número de unidades estructurales de este tipo en cada macromolécula. En el caso de una macromolécula de PP, la proporcionalidad entre el peso molecular (M) y n_p viene dada por el peso molecular del monómero de propileno (M_{pr}):

$$M = n_p M_{pr} = n_p \times 42 \text{ g/mol} \quad (2.1)$$

La terminación del crecimiento de cada macromolécula de PP durante la polimerización es un proceso aleatorio, por lo que en el material siempre existe una distribución de pesos moleculares. Además, como el peso molecular varía a intervalos de M_{pr} , esta distribución es discontinua y puede ser dividida en i fracciones discretas de peso molecular M_i , en cada una de las cuales hay N_i moléculas. Por lo tanto esta distribución puede ser descrita por varios valores medios.

El primero de los valores es el peso molecular medio en número (\bar{M}_n) definido como:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2.2)$$

\bar{M}_n es especialmente sensible a las fracciones de bajo peso molecular.

El peso molecular medio en peso (\bar{M}_w) es:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (2.3)$$

\bar{M}_w es especialmente sensible a las fracciones de alto peso molecular.

La relación \bar{M}_w / \bar{M}_n es la polidispersidad, y por definición es igual o mayor que la unidad. Este valor es frecuentemente utilizado como medida de la amplitud de la distribución de pesos moleculares, pero no es suficiente para describir adecuadamente la distribución de pesos moleculares.

2.3 MORFOLOGÍA

El polipropileno isotáctico homopolímero es de naturaleza semicristalina. Como la mayoría de los polímeros semicristalinos, las piezas moldeadas por inyección de PP exhiben una jerarquía de características morfológicas. En la Fig. 2.3 se muestra esquemáticamente dicha jerarquía en función de la escala. En primer lugar se encuentra la red cristalina del PP. En una escala superior se define la estructura lamelar. A continuación, se encuentra la estructura denominada supermolecular constituida por esferulitas. Finalmente, a escala visual se puede observar la macromorfología compuesta por una estructura piel-núcleo.

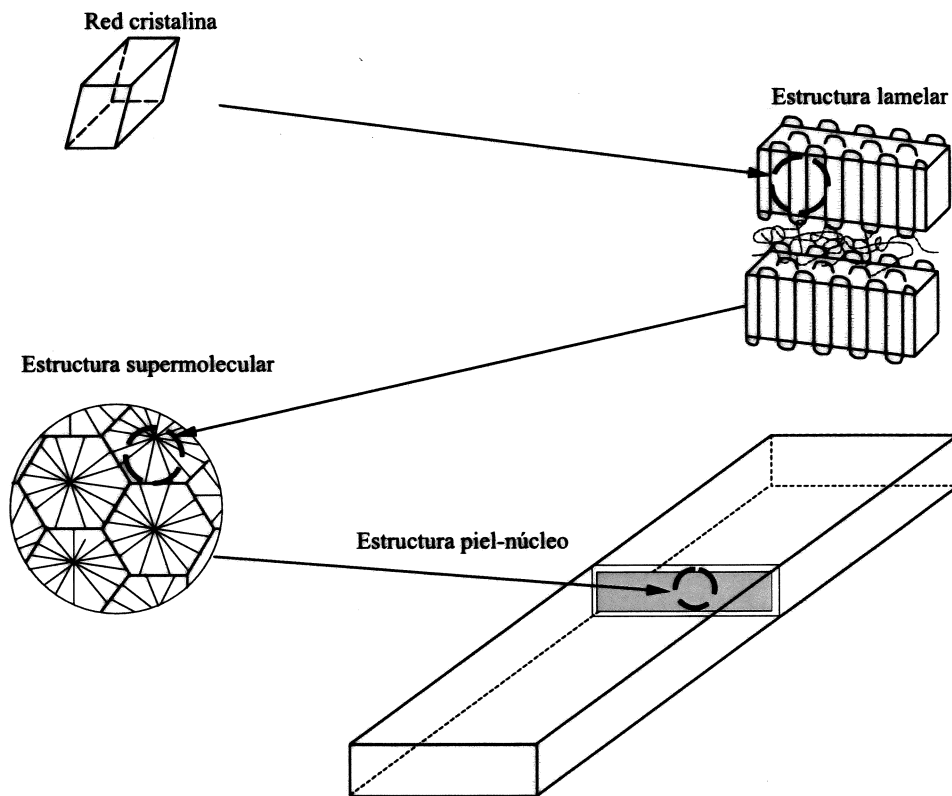


Figura 2.3. Representación esquemática de la jerarquía morfológica de una pieza de PP moldeada por inyección.

A continuación se procede a describir de una forma más detallada las diferentes características morfológicas descritas anteriormente, partiendo del más elemental de los niveles y finalizando en el de mayor escala.

2.3.1 Red cristalina del polipropileno isotáctico

La estructura de cualquier sólido cristalino puede ser definida por el conjunto de átomos que se repite en dicha estructura. Esta unidad de repetición se denomina celda unitaria y el cristal está constituido por el agrupamiento de estas celdas. En el caso de los cristales poliméricos, la celda unitaria está compuesta de segmentos moleculares. La descripción de la estructura cristalina de un polímero comprende la posición relativa de los átomos en los segmentos moleculares de repetición, así como el posicionamiento de estos segmentos en la celda unitaria.

El polipropileno isotáctico (PP) puede cristalizar en varias estructuras cristalinas (polimorfismo) [CHENG-95, PHILLIPS-95]. La monoclinica (α -PP) es la más frecuente y se encuentra en muestras cristalizadas partiendo tanto de soluciones como del estado fundido. La hexagonal (β -PP) es menos frecuente, aunque bajo condiciones de cristalización específicas o si se utilizan agentes nucleantes, se obtienen altos contenidos de β -PP. Existe una tercera estructura cristalina aún menos frecuente, la triclinica (γ -PP). Además de estas tres estructuras cristalinas, existe una forma cristalina denominada esméctica que representa un estado de orden intermedio entre el estado amorfo y cristalino.

En todas estas estructuras la configuración de las cadenas moleculares es helicoidal (Fig. 2.4) de tipo 3/1 (tres unidades de repetición por cada giro completo de la hélice) [YOUNG-91]. La diferencia entre las distintas formas (α , β y γ) es debida a las variaciones en la geometría de empaquetamiento de las hélices.

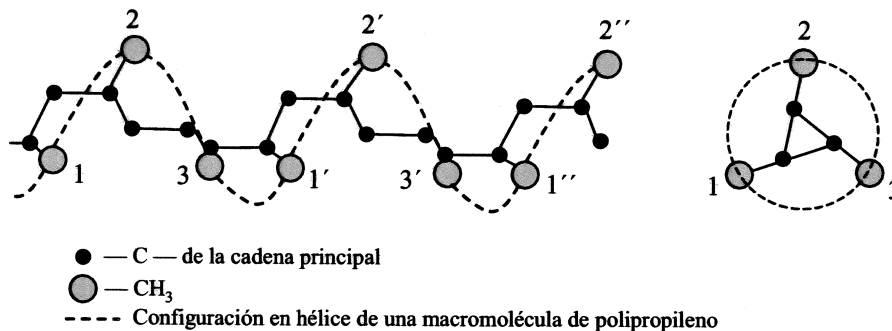


Figura 2.4. Configuración en hélice 3/1 de una molécula de polipropileno. Los grupo 1, 1' y 1'' coinciden en una misma línea, al igual que los grupos 2, 2' y 2'', y los grupos 3 y 3'. Los átomos de hidrógeno no se han representado.

2.3.2 Estructura lamelar

2. Introducción teórica

La principal característica que diferencia a los polímeros cristalinos del resto de los sólidos cristalinos es el hecho de que son parcialmente cristalinos. Es decir, cuando son cristalizados desde el estado fundido se obtiene una combinación de fases cristalina y amorfa. Esto es debido a que en el estado fundido existe una gran densidad de enmarañamiento entre las macromoléculas e impide la reorganización necesaria para alcanzar el 100% de cristalinidad. La tasa de cristalinidad (fracción de material cristalino) es de gran importancia tecnológica y práctica ya que controla las propiedades mecánicas del polímero. La velocidad de cristalización y el grado en el que lo hace cuando un polímero es enfriado por debajo de la temperatura de fusión de la fase cristalina dependen de numerosos factores. Estas variables pueden ser dependientes del proceso, como por ejemplo la velocidad de enfriamiento, la orientación en estado fundido o la temperatura del fundido. Otros factores son la tacticidad y el peso molecular, la presencia de ramificaciones o la presencia de aditivos con carácter nucleante.

Está ampliamente demostrado [OUDET-93] que la fase cristalina de los homopolímeros semicristalinos cristalizados desde un fundido en reposo posee una estructura lamelar. Las lamelas están formadas por moléculas plegadas de forma regular, y sus superficies superior e inferior están compuestas por las extremidades de estos pliegues (Fig. 2.5). La característica dimensional de las lamelas es su espesor (l), que es mucho menor que las otras dos dimensiones. La variable de cristalización más importante que controla el espesor lamelar es la temperatura de cristalización.

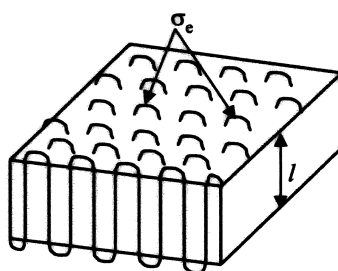


Figura 2.5. Representación esquemática de la estructura lamelar de un polímero semicristalino cristalizado partiendo desde un estado fundido (l es el espesor lamelar y σ_e la energía superficial de la lamela).

Las lamelas están separadas por capas de material amorfo. Estas capas de material amorfo están constituidas por colas de cadenas moleculares, por moléculas completas y por

segmentos de moléculas incluidas en dos o más lamelas denominadas “*tie-molecules*” (Fig. 2.6). La conexión entre las lamelas está dictada por las dos formas en las que se incorporan las macromoléculas en la estructura. El primero de los mecanismos de cohesión estructural son las *tie-molecules*. Existen evidencias consistentes de que las dichas moléculas juegan un papel fundamental en los mecanismos de deformación plástica y de rotura de los materiales poliméricos [NITTA-99]. El enmarañamiento entre diferentes macromoléculas en la fase amorfa es el segundo mecanismo de cohesión de la estructura semicristalina. Dichos enmarañamientos, al igual que las *tie-molecules*, son capaces de transmitir esfuerzos, y consecuentemente representan puntos de anclaje de la fase amorfa [KAUSCH-86].

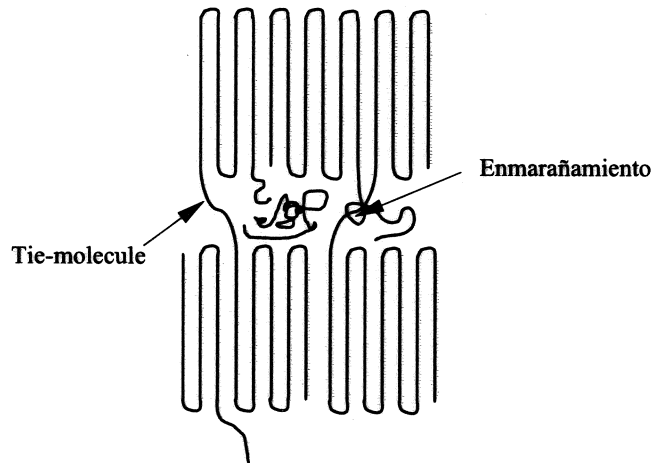


Figura 2.6. Representación esquemática de una estructura semicristalina.

La densidad de *tie-molecules* incorporadas al menos en dos lamelas (enlace inter-lamelar) y también la densidad de las que conectan las esferulitas (enlace inter-esferulítico) aumenta con el peso molecular [FRIEDRICH-83, IBHADON-98, KARGER-KOCSIS-95], más concretamente con el peso molecular medio en número (\bar{M}_n) [ISHIKAWA-96]. Cuanto mayor es el peso molecular mayor es la longitud de las moléculas, aumentando el tiempo de relajación de las mismas, lo que dificulta la cristalización y provoca la formación de estructuras lamelares en diferentes zonas de la molécula quedando entre ellas segmentos no cristalinos que representan las *tie-molecules*. Además, a mayor peso molecular mayor es la

2. Introducción teórica

probabilidad de enmarañamiento en la fase amorfa, resultando una estructura con mayor número de puntos de conexión.

La concentración de *tie-molecules* también puede ser modificada mediante la temperatura de cristalización [GRECO-88, IBHADON-98]. Cuanto menor es la temperatura de cristalización mayor es el grado de conexión entre lamelas y entre esferulitas. Esto es debido a que la disminución de la temperatura de cristalización disminuye la movilidad molecular, además de aumentar la velocidad de nucleación y la velocidad total de cristalización, traduciéndose en un efecto de congelación de la configuración en estado fundido, y permitiendo sólo la formación de estructuras lamelares de forma localizada [GRECO-86].

2.3.3 Estructura supermolecular

Se entiende por estructura supermolecular los agregados de lamelas organizados en una geometría definida [OLLEY-89, VARGA-92]. La estructura supermolecular generada durante la cristalización a partir del estado fundido más frecuente es la esferulítica, pero bajo condiciones especiales también pueden formarse otros tipos de estructuras. En un fundido en reposo se desarrollan esferulitas, mientras que si el fundido está sometido a cargas mecánicas se forman estructuras cilíndricas. Finalmente, en presencia de materiales externos (superficies heterogéneas) se genera una estructura característica denominada transcristalina.

Una apreciación importante es el hecho de que las esferulitas no son monocristales, sino un conjunto de cristales primarios que conforman una estructura esférica. Las esferulitas se desarrollan mediante el crecimiento radial en todas las direcciones de cristales que tienen como origen un núcleo central, estos cristales a su vez desarrollan ramificaciones a pequeños ángulos (no cristalográficos) que completan los espacios entre las diferentes direcciones de crecimiento. Debido al contacto entre los frentes de crecimiento de las esferulitas, finalmente la estructura resultante es poligonal (Fig. 2.7) [VARGA-95]. La conexión interesferulítica se realiza cuando dos lamelas conectadas por una *tie-molecule* se encuentran en diferentes esferulitas.

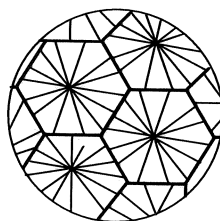


Figura 2.7. Estructura esferulítica representada de forma esquemática.

Internamente las esferulitas deben ser consideradas como materiales compuestos constituidos por cristales rodeados de una matriz amorfa [SCHULTZ-84]. Cuando se estudia el comportamiento de las esferulitas, cada una de ellas se puede considerar como un cuerpo homogéneo que posee un sistema de constantes elásticas de simetría radial. Las fronteras y puntos nodales entre esferulitas actúan como discontinuidades elásticas que producen inhomogeneidades de deformaciones y tensiones dentro del sistema, que a su vez promueven la iniciación de la fractura a través de las fronteras, o desde éstas hacia el interior de las esferulitas pasando por las regiones intercristalinas.

2.3.4 Estructura piel-núcleo

Finalmente, en la escala superior, la morfología se define como una estructura piel-núcleo. La morfología de una pieza moldeada por inyección es el resultado del flujo de llenado de la cavidad y la posterior solidificación. Durante el llenado del molde las moléculas del fundido son orientadas por los flujos longitudinales y de cizalla. La orientación inducida es parcialmente recuperada por la relajación de las moléculas inicialmente estiradas. El grado de relajación está gobernado por el tiempo transcurrido hasta la finalización del proceso de cristalización, ya que el estado de orientación de ese instante queda "congelado". Por lo tanto, el grado de orientación resultante es función del material y de las condiciones de inyección. La orientación inducida depende de las características reológicas del material y del flujo de llenado, mientras que el tiempo de relajación es función del gradiente de temperatura entre las paredes del molde y el fundido.

El gradiente de flujos y de tiempos de relajación que existe entre las diferentes zonas de la cavidad de un molde provocan que el PP moldeado por inyección desarrolle una estructura en la que se pueden diferenciar por un lado una piel, y por otro un núcleo de características morfológicas diferentes [FUJIYAMA-95]. La superficie posee una estructura con un

2. Introducción teórica

elevado grado de orientación, lo que se justifica por la severidad del flujo de llenado, y la escasa relajación debida al rápido enfriamiento en esta zona del molde. La estructura posee una menor orientación y se convierte esferulítica según se va hacia el núcleo de la pieza. La velocidad efectiva de enfriamiento es menor en el núcleo, lo que ralentiza la solidificación y permite un mayor tiempo de relajación para eliminar la orientación inducida por el flujo de llenado. Varias investigaciones [DEMIRAY-96, GAHLEITNER-96, KARGER-KOCSIS-99] demuestran que el espesor de la piel depende de los parámetros de proceso y de la viscosidad del PP.

2.4 CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS

2.4.1 Cristalización

La cristalización es el proceso en el cual una estructura ordenada es producida partiendo de una fase desordenada, normalmente una disolución o un fundido. Desde un punto de vista fenomenológico, la cinética de cristalización se define mediante una ecuación de la siguiente forma:

$$X = X(t, T) \quad (2.4)$$

siendo X la medida del grado de cristalización, t es el tiempo transcurrido desde el comienzo de la cristalización y T la temperatura absoluta. Por lo tanto X se define como la proporción de material cristalizado con respecto a la masa original de fundido, y depende del tiempo y de la temperatura.

Se supone que el proceso de cristalización cumple el principio de adición, el cual asume que la velocidad de cristalización en cada instante es función de la temperatura y de la cantidad transformada, y no de su historia térmica. Por lo tanto, la velocidad de cristalización puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{h(T)}{g(X)} \quad (2.5)$$

donde $h(T)$ es función únicamente de la temperatura, y $g(X)$ función de la fracción transformada. Estas funciones describen la cinética de cristalización a escala microscópica, concerniente a la movilidad molecular y a las interacciones intermoleculares.

En la Fig. 2.8 se ha representado una curva de cristalización típica, en la cual se indican varios puntos característicos [LONG-95]. En un estado de sobrefusión concreto, el tiempo de incubación es definido como el intervalo de tiempo requerido para generar un núcleo estable de dimensión crítica, y el tiempo de inducción (t_0) se define como el tiempo necesario para que se transforme la cantidad mínima de sólido detectable mediante el método experimental utilizado. Por último, el tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$) es el tiempo transcurrido hasta el punto en el que se alcanza el 50% de la cristalización final.

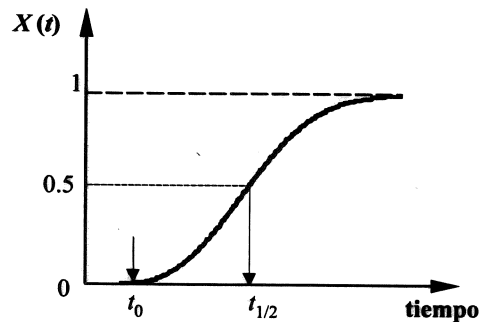


Figura 2.8. Diagrama de cristalización en el que se indican el tiempo de inducción (t_0) y el tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$).

En el estudio de los materiales poliméricos es frecuente distinguir la cristalización primaria de la secundaria. La cristalización primaria es la transición de la masa amorfa fundida a la fase cristalina. Sin embargo, la estructura formada durante la cristalización primaria está en un estado de no-equilibrio, y por lo tanto la cristalización no es completa. La estructura puede perfeccionarse mediante procesos de recristalización, los cuales se denominan cristalizaciones secundarias. Como la velocidad de la cristalización primaria es muy superior a la de la secundaria, estos dos procesos son consecutivos y son discernibles en el tiempo. La cristalización primaria se divide en dos procesos: la nucleación y el crecimiento. La cinética de cristalización global está determinada por estos dos procesos parciales [VARGA-95].

Termodinámica de cristalización

La cinética es una rama de la dinámica que relaciona las fuerzas con los movimientos de la masa en un sistema concreto. En el caso de la cristalización de los polímeros las fuerzas son internas, generadas por el exceso de energía libre en el sistema, y los movimientos se

2. Introducción teórica

refieren al transporte de las moléculas del estado desordenado (disolución o fundido) a la fase cristalina ordenada (cristal), y a las rotaciones y reordenamientos de las moléculas en las superficies de los cristales.

Como se ha mencionado anteriormente, para describir la cristalización el proceso se divide en dos fases: la nucleación y el posterior crecimiento. El comienzo de la cristalización es provocado por un cambio en el estado termodinámico del sistema causado por una disminución de la temperatura. Mientras que la fase de crecimiento de los núcleos se activa sólo si el proceso disminuye la energía libre del sistema.

Para el caso en el que la cristalización sucede sin ningún tipo de restricción de volumen y sin variaciones de composición química, la energía libre de Gibbs (G) del sistema es definida por:

$$G = H - TS \quad (2.6)$$

siendo H la entalpía, T la temperatura y S la entropía.

Como la única magnitud termodinámica que causa la transformación de fase es la disminución de la temperatura por debajo de la temperatura de fusión en equilibrio, la variación de la energía libre de Gibbs está dada por:

$$\Delta G = (H_{\text{cristal}} - H_{\text{fundido}} - T(S_{\text{cristal}} - S_{\text{fundido}})) = \Delta H - T \Delta S \quad (2.7)$$

El cambio de entalpía ΔH es en principio igual al calor latente de fusión, y ΔS a la entropía del fundido (ya que la entropía de la fase cristalina es despreciable con respecto a la del fundido). Por definición, a la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) un cristal perfecto de una sustancia concreta está en equilibrio con el fundido de su misma naturaleza. El intercambio de energía libre por unidad de volumen (Δg_f) entre estas dos fases es:

$$\Delta g_f = \Delta h_f - T_m^0 \Delta s_f = 0 \quad (2.8)$$

y consecuentemente

$$T_m^0 = \Delta h_f / \Delta s_f \quad (2.9)$$

siendo Δh_f la entalpía y Δs_f la entropía por unidad de volumen de esta transformación. Por debajo de T_m^0 el sistema intenta minimizar espontáneamente su energía libre activando el

proceso de cristalización, lo que sucede siempre y cuando además se cumplan otra serie de condiciones. Estas condiciones están relacionadas con los fenómenos de nucleación y cristalización.

Nucleación

Cuando la temperatura del fundido es menor que la temperatura de fusión en equilibrio las moléculas tienden a pasar de una configuración aleatoria en forma de bola a orientarse preferencialmente formando pequeñas zonas ordenadas. Este proceso inicial de la cristalización se denomina nucleación, y las zonas ordenadas se llaman núcleos. La estabilidad de estos núcleos está condicionada por la variación de energía libre del sistema, siendo estables en el caso en el que la variación sea negativa e inestables si es positiva. Por encima de T_m^0 el valor de ΔG aumenta linealmente con el tamaño del núcleo (s) por lo que no es posible su formación. Sin embargo, por debajo de esta temperatura dicha función, $\Delta G(s)$, pasa por un valor máximo (Fig. 2.9) asociado a una energía de activación, ΔG^* , la cual representa la barrera energética que debe ser superada para que el núcleo sea estable y pueda crecer. Debido a que sólo los núcleos que alcanzan espontáneamente el tamaño crítico asociado a ΔG^* crecen, el crecimiento comienza tras un periodo de incubación.

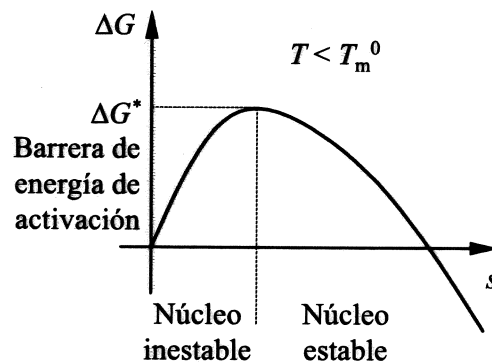


Figura 2.9. Variación del incremento de energía libre (ΔG) de un sistema en función del tamaño del núcleo (s) para una temperatura inferior a la de fusión en equilibrio (T_m^0).

Existen tres mecanismos de nucleación para los polímeros: (i) la nucleación homogénea, (ii) la nucleación heterogénea, y (iii) la autonucleación. En el caso de la nucleación homogénea los núcleos se producen aleatoriamente desde el fundido. Aunque este proceso ha sido ampliamente estudiado de forma teórica, en la mayoría de los casos en los que la

2. Introducción teórica

cristalización parte de soluciones o del fundido predomina la cristalización heterogénea sobre cuerpos externos como aditivos o las propias paredes del molde. Otra diferencia importante entre estos dos primeros tipos de núcleos reside en la menor energía de activación, y consecuentemente menor grado de sobrefusión que es necesario para activar la nucleación heterogénea. Finalmente, si la temperatura del fundido no es superior a T_m^0 existen estructuras cristalinas que no se deshacen completamente y al volver a enfriar actúan como puntos de nucleación, fenómeno que se denomina autonucleación.

Bajo condiciones de cristalización isotérmica el número de núcleos puede ser constante (nucleación atérmica) o aumentar linealmente con el tiempo (nucleación térmica) [VARGA-95]. Además, debe de tenerse muy presente que la densidad de nucleación es muy sensible a la temperatura de cristalización.

Crecimiento cristalino

Durante el crecimiento cristalino nuevas capas de material cristalizado se depositan sobre los núcleos primarios. El crecimiento puede desarrollarse en una, dos o tres dimensiones. Las dimensiones lineales de crecimiento aumentan con el tiempo, y se asume que:

$$s = G(T) t \quad (2.10)$$

siendo s la dimensión lineal apropiada para cada caso (el radio en el caso del crecimiento esferulítico) y $G(T)$ la constante de crecimiento.

Cristalización isotérmica

La descripción de la cinética de cristalización provocada por un cambio de temperatura puede realizarse de tres maneras:

- (i) Cinética de cristalización isotérmica.
- (ii) Cinética de cristalización a velocidad de enfriamiento constante.
- (iii) Cinética de cristalización a velocidad de enfriamiento arbitraria (no-lineal).

El método más frecuente para realizar medidas cuantitativas de la cinética de cristalización es el isotérmico. Este método consiste en, partiendo de una temperatura superior a su punto de fusión, enfriar rápidamente la muestra hasta la temperatura de interés y medir el proceso

de cristalización a esa temperatura. El método isotérmico supone que la cristalización no comienza hasta que se alcanza la temperatura isotérmica. Este tipo de análisis se realiza en la mayoría de los casos mediante calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC).

2.4.2 Fusión

La fusión puede considerarse el proceso inverso a la cristalización. La fusión de los polímeros es un proceso complejo ya que su naturaleza depende en gran medida de las condiciones térmicas y mecánicas de la cristalización, de la historia térmica de la fase cristalina una vez finalizada la cristalización, e incluso de las condiciones en las que se lleva a cabo la fusión. La fusión de los polímeros se extiende en un amplio rango de temperatura, debido a que en una misma muestra existen diferentes tamaños y estructuras cristalinas.

Otro fenómeno destacable es la disminución de la temperatura de fusión (T_m) de los cristales reales con respecto a la de un cristal perfecto (T_m^0), justificada por el efecto de las imperfecciones superficiales de las lamelas que al ser pequeñas poseen un elevado ratio superficie/volumen [SHARPLES-66]. La temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) corresponde a la temperatura en la cual un cristal de tamaño infinito calentado en condiciones de equilibrio funde, y refleja la microestructura real del polímero. Existe una relación entre T_m y T_m^0 :

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H_m^0} \right) \quad (2.11)$$

donde σ_e es la energía superficial de las lamelas (Fig. 2.5), l el espesor lamelar y ΔH_m^0 el calor de fusión en equilibrio por unidad de volumen.

2.5 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS POLÍMEROS

2.5.1 Tensión y deformación

Existen dos tipos de fuerza que pueden actuar sobre un cuerpo. Las gravitatorias e inerciales se consideran fuerzas corporales ya que actúan directamente sobre todos los átomos del cuerpo. El otro tipo son las fuerzas superficiales o de contacto, las cuales se

2. Introducción teórica

aplican sólo sobre los átomos de la superficie del cuerpo, pero se transmiten al interior mediante los enlaces atómicos y moleculares. El análisis de las propiedades mecánicas de los polímeros se realiza aplicando fuerzas superficiales.

Aunque la respuesta a estas fuerzas sea una consecuencia de la suma de los desplazamientos de cada una de las partículas del cuerpo, el sistema es considerado desde un punto de vista macroscópico como un cuerpo continuo. Con el fin de definir el estado tensional en un punto del cuerpo las fuerzas superficiales que actúan en ese cuerpo se representan como se indica en la Fig. 2.10.

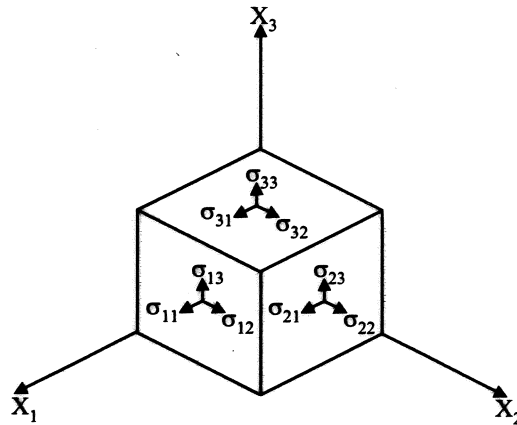


Figura 2.10. Representación esquemática de las tensiones inducidas por las fuerzas superficiales en un sistema de coordenadas cartesianas.

Cada una de las fuerzas superficiales es dividida por el área en la que actúa y descompuesta en componentes paralelas a los tres ejes de coordenadas. En total existen nueve tensiones que son:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

donde el primer subíndice representa la normal del plano en el que actúa la tensión, y el segundo la dirección de la tensión. Los componentes σ_{11} , σ_{22} y σ_{33} se denominan tensiones normales ya que son perpendiculares a los planos en los que actúan, y el resto son tensiones de cizalladura. Estos nueve componentes no son independientes entre sí. Si el cubo está en equilibrio y no rota es necesario que las tensiones de cizalladura cumplan lo siguiente:

$$\sigma_{12}=\sigma_{21}, \sigma_{23}=\sigma_{32}, \sigma_{31}=\sigma_{13} \quad (2.12)$$

y por lo tanto el estado tensional en un punto del cuerpo puede ser definido por el tensor σ_{ij} de seis componentes independientes.

A la hora de estudiar el comportamiento mecánico de los polímeros es necesario dividir el tensor de tensiones en una componente hidrostática o dilatacional que provoca cambios de volumen, y una segunda componente de cizalladura que induce cambios de forma. La presión hidrostática p es definida como:

$$p = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3 \quad (2.13)$$

y el tensor de tensiones de cizalladura σ_p se obtiene restándole la presión hidrostática al tensor principal:

$$\sigma_p = \begin{pmatrix} (\sigma_{11}-p) & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & (\sigma_{22}-p) & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & (\sigma_{33}-p) \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Existen varios estados tensionales especialmente relevantes para el análisis de la fractura de los materiales. Uno de ellos es el estado de tensión plana (Fig. 2.11) típico de placas de pequeño espesor, y en el cual la tensión normal al plano (σ_{33}) tiende a cero.

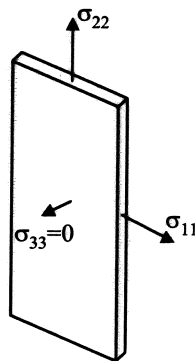


Figura 2.11. Esquema de las tensiones normales en el caso de una placa de espesor reducido.

El otro caso a tener en cuenta es cuando una de las tres deformaciones principales es cero. Esto sucede frecuentemente alrededor de la punta de las fisuras presentes en piezas de

2. Introducción teórica

espesor relativamente grande. Por lo tanto, en estas condiciones existe un estado de deformación bidimensional que se denomina deformación plana.

2.5.2 Ensayo de tracción

La Fig. 2.12 muestra una curva tensión-deformación típica de un ensayo de tracción realizado sobre un polímero semicristalino ensayado a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea y la de fusión. La parte inicial de la curva corresponde a la deformación elástica. El aumento de deformación conlleva la disminución de la pendiente de la curva, hasta que se llega a un máximo de tensión. Este punto máximo es denominado punto de fluencia. En esta primera parte la sección transversal de la probeta disminuye homogéneamente según aumenta su longitud, pero al llegar al punto de fluencia se produce un cambio en este comportamiento; la sección transversal disminuye a mayor velocidad en un punto concreto de la zona calibrada de la probeta y comienza a generarse un “cuello”. La tensión nominal cae tras superar el punto de fluencia y el cuello se propaga a lo largo de toda la probeta a tensión constante. Este mecanismo de deformación se denomina estiramiento en frío. Finalmente, cuando el cuello se ha desarrollado totalmente, la curva vuelve a ser ascendente hasta llegar a la fractura final. Este aumento de tensión tras el estiramiento en frío es conocido como endurecimiento por deformación.

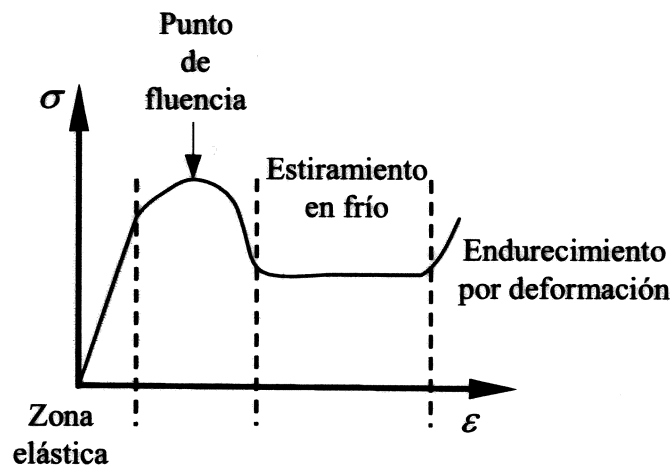


Figura 2.12. Curva tensión-deformación típica de un ensayo de tracción realizado sobre un polímero semicristalino ensayado a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea y la de fusión.

2.6 COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE LOS POLÍMEROS

El uso de los polímeros en aplicaciones cada vez más exigentes requiere de modelos que describan su comportamiento a fractura que permitan desarrollar materiales de mejor comportamiento. Desde un punto de vista cualitativo es necesario analizar los micromecanismos de deformación plástica, ya que tienen una contribución muy relevante sobre los valores de la tenacidad del material. Por otro lado, la Mecánica de la Fractura se ha consolidado como herramienta para cuantificar las propiedades de fractura de los materiales poliméricos.

2.6.1 Micromecanismos de deformación y de fractura

La respuesta mecánica de un material es una consecuencia de los procesos de deformación que ocurren a escala molecular o atómica. Un polímero semicristalino debe considerarse como un sistema complejo, tanto microestructuralmente como mecánicamente, en el que todos los componentes deben de ser objeto de estudio, y en el que deben considerarse simultáneamente los distintos mecanismos de deformación a todos los niveles microestructurales [SCHULTZ-84]. A nivel supermolecular se generan fisuras en las fronteras y puntos nodales interesferulíticos. Simultáneamente, las esferulitas se deforman por flexión, rotación o fractura de sus estructuras internas. A escala lamelar, las regiones amorfas se estiran y las lamelas deslizan unas con respecto a las otras. Finalmente, a escala interatómica, los defectos cristalinos permiten el deslizamiento local de fragmentos de cristales, provocando la deformación y fractura de éstos.

En el caso de los polímeros tanto la nucleación como la propagación de las fisuras implica el desarrollo de procesos viscoelásticos y plásticos que disipan energía; esto sucede incluso en las fracturas de carácter frágil. De hecho, estos micromecanismos son frecuentemente la principal fuente de absorción de energía de fractura y dos de los más importantes son la cedencia por cizalladura y el *crazing*. La principal diferencia entre ambos es que mientras la cedencia por cizalladura consiste en un mecanismo en el que se modifica la forma sin apenas variaciones de volumen, el *crazing* implica un aumento de volumen. Por lo tanto, el *crazing* es un mecanismo de cavitación que en su fase de germinación requiere la presencia de la componente dilatacional del tensor de tensiones. Debe puntualizarse que los

2. Introducción teórica

micromecanismos de cedencia por cizalladura y *crazing* son procesos que compiten entre sí, pero no son excluyentes.

Cedencia por cizalladura

La cedencia por cizalladura es un micromecanismo de deformación plástica de gran importancia que se desarrolla a volumen constante y provoca cambios permanentes en la forma de las probetas. La cedencia por cizalladura en los polímeros semicristalinos se relaciona con procesos que ocurren en los planos cristalinos (deslizamiento, maclado, etc.).

Crazing

El *crazing* es un micromecanismo de deformación plástica localizada [FRIEDRICH-83, KAUSCH-99, KINLOCH-83, SUGINOTO-95]. El *crazing*, ampliamente reconocido como promotor de la fractura frágil de los polímeros vítreos, actúa con igual efecto en los polímeros semicristalinos.

Una *craze* consiste en un sistema en el que se intercalan cavidades y estructuras fibrilares (Fig. 2.13). Desde un punto de vista geométrico, una *craze* es un defecto plano similar a una fisura, siendo su dimensión superficial mucho mayor que su espesor. Sin embargo, se diferencia de las fisuras en que las dos caras de la *craze* están conectadas por la estructura fibrilar, y que esta estructura es capaz de transmitir cargas a través de la *craze*.

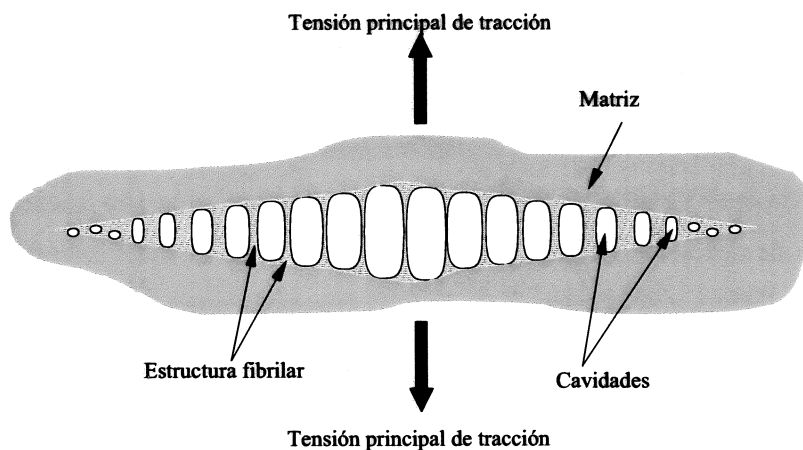


Figura 2.13. Representación esquemática de una *craze*.

Como se ha mencionado anteriormente, el *crazing* es un proceso que implica la cavitación, que a su vez provoca un aumento de volumen. Por lo tanto, la iniciación del *crazing* requiere la presencia de un componente dilatacional en el tensor de tensiones, y se ve favorecido por la presencia de estados de tensión triaxial. La *craze* es generada cuando la aplicación de una carga de tracción activa la nucleación de microcavidades en los alrededores de puntos de gran concentración de tensiones como por ejemplo fisuras, heterogeneidades moleculares, etc. Una vez activado el *crazing* aumenta el tamaño de las microcavidades, alargándose en la dirección de la tensión máxima de tracción [KINLOCH-83, SO-88], pero sin llegar a coalescer para crear una autentica fisura, ya que son estabilizadas por la estructura fibrilar compuestas de moléculas deformadas plásticamente y muy orientadas que ejercen de puntos de unión entre las dos caras de la *craze* [KINLOCH-83]. El material de la estructura fibrilar también sufre un estiramiento que disminuye su espesor.

Los mecanismos de crecimiento de las *crazes* son diferentes según se trate del espesor o de la longitud. El material deformado en la frontera *craze*/matriz se incorpora a la *craze* en forma de estructura fibrilar, aumentando de esta forma el espesor de la *craze* [YOUNG-91]. El crecimiento longitudinal se produce mediante la adición de nuevas cavidades en los extremos de *craze*, en los que existe un estado tensional triaxial que favorece dicho mecanismo.

Las fisuras que inducen la fractura del material son frecuentemente nucleadas a partir de *crazes* pre-existentes [YOUNG-91, SO-88]. Más concretamente, la fractura de la estructura fibrilar es el mecanismo de transformación de una *craze* en una fisura. Esto se produce durante la separación de las dos caras de la *craze*. Según aumenta la longitud de la estructura fibrilar su diámetro disminuye, el nivel de orientación de las moléculas aumenta y se produce el endurecimiento por deformación. Finalmente, cuando la deformación fibrilar excede la deformabilidad del material, las *tie-molecules* y las propias moléculas pertenecientes a la estructura fibrilar se rompen y se genera la fisura [ISHIKAWA-96]. La capacidad de soportar el endurecimiento por deformación mejora la resistencia y la estabilidad de las *crazes*. La Fig. 2.14 ilustra el crecimiento longitudinal de una *craze* y la fractura de ésta para generar una fisura.

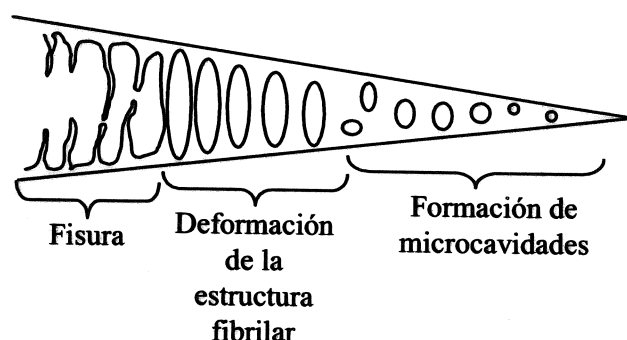


Figura 2.14. Generación de una fisura a partir de una *craze*.

El efecto del estado tensional sobre el *crazing* es patente en el proceso de deformación de la *craze*. Como se ha apuntado anteriormente, la nucleación de las *crazes* es favorecida por los estados de deformación plana, en los que existe el estado triaxial de tensiones. Esto significa que existen restricciones elásticas, ya que en estas condiciones la deformación lateral está impedida, y la tensión hidrostática resultante tiende a producir cavitaciones. Por otra parte, en la estructura fibrilar, encontramos las condiciones opuestas, es decir, el material se deforma bajo el efecto de la carga uniaxial de tracción sin ningún tipo de restricción lateral, permitiendo la contracción y la deformación extensiva por cedencia por cizalladura antes de romperse [SO-88]. Por lo tanto, el *crazing* contribuye a la tenacidad del material ya que su nucleación, crecimiento y fractura implica la disipación de grandes cantidades de energía de deformación elástica por unidad de volumen de material.

Aún así, el *crazing* frecuentemente induce fracturas de carácter frágil, ya que es un micromecanismo muy localizado y confinado a pequeños volúmenes de material. Sin embargo, si se genera de una manera globalizada es un mecanismo que mejora la tenacidad del material [KINLOCH-83].

Aspectos moleculares de la fractura

La fractura de los materiales poliméricos puede ocurrir debido a la rotura de los enlaces primarios covalentes, o de los secundarios de tipo van de Waals [KINLOCH-83]. Ambos mecanismos pueden coexistir, aunque la proporción en que lo hacen depende del tipo de polímero y de las condiciones de ensayo. Cuando un polímero sólido es deformado las moléculas se deslizan y se desenmarañan rompiendo los enlaces secundarios. La fractura de

los enlaces covalentes de la molécula se producirá si por alguna razón el deslizamiento relativo es impedido por algún factor microestructural. En los polímeros termoplásticos los puntos de enmarañamiento y los cristales actúan como puntos de anclaje que restringen este flujo molecular.

En el caso de los polímeros semicristalinos no-orientados, la cantidad de enlaces primarios totalmente deformados es muy pequeña, por lo que se postula que la resistencia del material está más bien controlada por los enlaces intermoleculares que por la resistencia de los enlaces covalentes de la macromolécula. Además, a temperatura ambiente la fase amorfa del PP está por encima de su temperatura de transición vítrea, es viscosa y absorbe en gran medida la deformación plástica, por lo que es en esta fase en la que se supone que sucede la fractura molecular.

Relación entre la microestructura del PP y su comportamiento a fractura

El comportamiento a la fractura del PP depende de su estructura cristalina y supermolecular (forma cristalina, tasa de cristalinidad, espesor lamelar, densidad de enmarañamiento y de *tie-molecules*, y tamaño esferulítico), y de sus características moleculares (peso molecular y su distribución) [KARGER-KOCSIS-95, XU-01].

Los primeros estudios que analizaron la relación entre la microestructura y el comportamiento a la fractura del polipropileno se centraron en el análisis del tamaño esferulítico, probablemente debido a la creencia de que existía una analogía con la estructura granular de los metales [KARGER-KOCSIS-95]. Los resultados obtenidos por Way, Atkinson y Nutting [WAY-74] para el polipropileno isotáctico mostraron que el diagrama tensión de fluencia *versus* diámetro esferulítico pasa por un máximo para un valor crítico de éste. El estudio se realizó en un rango que iba desde 80 a 320 μm de diámetro, lo que se obtuvo variando la velocidad de enfriamiento. El análisis fractográfico reveló que este máximo coincidía con el cambio en el modo de fractura, pasando de ser intra-esferulítica a ser inter-esferulítica. El debilitamiento de las fronteras lo atribuyen a la mayor cantidad de impurezas segregadas y a la presencia de microcavidades generadas durante la mayor contracción de las esferulitas de mayor tamaño. Lo que no tuvieron en cuenta estos investigadores es el hecho de que la variación de la velocidad de enfriamiento no sólo varía el tamaño esferulítico, ya que también se modifican otros parámetros morfológicos, como

2. Introducción teórica

por ejemplo la tasa de cristalinidad, la estructura lamelar o la concentración de *tie-molecules* [OUEDERNI-95]. Otro estudio destacable es el realizado por Friedrich [FRIEDRICH-78], en el que analiza la influencia de la estructura esferulítica sobre las trayectorias de propagación de las fisuras durante la fractura del PP. En el PP con tamaño esferulítico grosero la fractura se genera a partir de una sola *craze* inter-esferulítica que da lugar a la fisura. En el PP con estructura más fina, sin embargo, la propagación de la fisura está controlada por un grupo de *crazes* que se han generado tanto en las fronteras como en el interior de las esferulitas.

Un estudio más completo es el realizado por Ouederni y Phillips [OUEDERNI-95], ya que consideran simultáneamente el efecto sobre la fractura del PP de varios parámetros morfológicos (tamaño esferulítico, tasa de cristalinidad y densidad de *tie-molecules*). Sus resultados muestran que para un tamaño esferulítico fijo la tenacidad disminuye con el aumento de la tasa de cristalinidad. En el caso contrario, en el que la variable es el tamaño esferulítico y la tasa de cristalinidad es constante, el PP con estructura más grosera se comporta de manera más frágil. Sin embargo, la reducción del tamaño esferulítico mediante el uso de agentes nucleantes también aumenta la fragilidad del PP. Por lo tanto concluyen que el efecto del tamaño esferulítico parece ser de segundo orden y la concentración de las *tie-molecules* se presenta como el factor dominante en el control del comportamiento a fractura del PP.

Otro de los parámetros que ha sido objeto de estudio es el peso molecular. Se ha constatado que la principal consecuencia del peso molecular es la variación en la densidad de las *tie-molecules*, que, como se ha explicado en el apartado 2.3.2, son las responsables de transmitir los esfuerzos entre bloques cristalinos y entre esferulitas, y por consiguiente controlan los mecanismos de deformación y fractura. La reducción del peso molecular está asociada con un menor número de *tie-molecules*, lo que se traduce en un menor número de puntos de conexión entre zonas cristalinas y mayores concentraciones de tensiones. Esto implica que el material rompe a tensiones y deformaciones más pequeñas, e influye negativamente en la tenacidad del PP [AVELLA-93]. El número de *tie-molecules* también influye en la deformación plástica. Por un lado existe una relación lineal entre el número de *tie-molecules* y la tensión de fluencia [NITTA-99], y por otro la resistencia de las *crazes* aumenta con la densidad de las *tie-molecules* [ISHIKAWA-96].

Por lo tanto, el parámetro morfológico más importante que dicta el comportamiento a la fractura del PP isotáctico es el grado de conexión de la estructura (tanto intra-esferulítica como inter-esferulítica), conexión proporcionada por las *tie-molecules*.

2.6.2 Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM)

La resistencia a la fractura de un material sólido depende de las fuerzas cohesivas que existe entre los átomos. Sobre esta base la resistencia cohesiva teórica de un sólido elástico frágil es aproximadamente igual a $E/10$, siendo E el módulo de elasticidad. Sin embargo, la resistencia a la fractura medida experimentalmente en los materiales de carácter frágil es entre 10 y 1000 veces inferior a la calculada teóricamente. Esta desviación fue detectada por Griffith en los años 1920 [GRIFFITH-20], quien propuso que este fenómeno se justifica por el efecto de concentración de tensiones alrededor de microfisuras presentes en el material. El análisis de la relación entre el tamaño, forma y naturaleza de estas fisuras y el estado tensional en el momento de la fractura es la base sobre la que se ha desarrollado una disciplina de carácter teórico y experimental que se conoce como Mecánica de la Fractura [KINLOCH-83, MIANNAY-98, WILLIAMS-87]. La aplicación de la Mecánica de la Fractura elástico-lineal a los materiales poliméricos está consolidada. Esta teoría asume que el material en la punta de la fisura se comporta de forma elástica y que cumple la ley de Hooke. Existen dos aproximaciones para describir la tenacidad de fractura; la tasa de liberación de energía elástica (G) y el factor de intensidad de tensiones (K). El primero es un criterio energético que se basa en la teoría de Griffith, y posteriormente modificado por Orowan, en el que se supone que la fractura ocurre cuando la liberación de energía acumulada en el campo de deformaciones elásticas es lo suficientemente grande como para suministrar la energía necesaria de generación de las nuevas superficies. El segundo enfoque, el de Irwin, postula que el estado tensional alrededor de una fisura aguda en un material elástico-lineal puede ser definido por el factor de intensidad de tensiones, y que la fractura ocurre cuando éste alcanza un valor crítico.

El principal objetivo de la Mecánica de la Fractura es identificar criterios de fractura, tales como G_c y K_c , que representen propiedades intrínsecas del material independientes tanto de la geometría de la pieza como de las condiciones de ensayo.

2. Introducción teórica

Teoría de Griffith

En la mayoría de los casos prácticos la fractura se origina en defectos puntuales en los que hay una gran concentración de tensiones. Uno de los casos más simples para analizar el estado tensional alrededor de estos concentradores de tensiones concierne a la aplicación de una tensión σ_0 a una placa fina en la que se sitúa un agujero elíptico. La tensión en su eje principal (σ_t) es:

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 + 2\sqrt{a/\rho}) \quad (2.15)$$

donde ρ es el radio de curvatura de la punta de la fisura y $2a$ es la longitud de la misma. La fractura ocurre en el punto en el que la concentración de tensiones es mayor, y σ_t/σ_0 aumenta cuando a aumenta y ρ disminuye. Sin embargo, para $\rho \rightarrow 0$ el agujero se convierte en una fisura y la concentración de tensiones tiende a infinito, lo que no es cierto y por lo tanto hace falta realizar alguna modificación de la teoría.

Griffith solucionó este problema utilizando un balance energético. Durante la propagación de una fisura se produce la liberación de parte de la energía de deformación elástica almacenada en el material. Durante la propagación de la fisura también se forman nuevas superficies libres, lo que origina un incremento de la energía superficial del sistema. Partiendo de la energía liberada por el cuerpo fisurado y la energía requerida para generar la nueva superficie, propuso una ecuación que relacionaba la tensión crítica necesaria para propagar la fisura, σ_f , con la longitud de la misma, a :

$$\sigma_f = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (2.16)$$

donde E es el módulo de elasticidad y γ_s la energía superficial del material. Las verificaciones experimentales realizadas midiendo σ_f en función de a demuestran que la ecuación de Griffith se cumple para materiales frágiles. Sin embargo, el valor γ_s deducido de estos resultados es netamente superior a la energía superficial real de estos materiales, lo que se explica por el desarrollo de un cierto grado de deformación plástica en la punta de la fisura.

Criterio energético

El criterio energético que se basa en la teoría de Griffith, posteriormente modificado por Orowan, supone que la fractura ocurre cuando la liberación de energía debido a la propagación de la fisura es lo suficientemente grande como para suministrar la energía necesaria de generación de las nuevas superficies. La energía liberada tiene su origen en la energía de deformación elástica o potencial acumulada en el sistema cargado externamente, y en principio puede ser calculada para cualquier tipo de sistema. Esta hipótesis puede expresarse de forma matemática de la siguiente manera:

$$\frac{\delta}{\delta a}(W_e - U_e) \geq \gamma_s \frac{\delta A}{\delta a} \quad (2.17)$$

donde W_e es el trabajo realizado por las cargas externas, U_e la energía de deformación elástica, γ_s la energía necesaria para generar una unidad de superficie nueva, y δA es el incremento de superficie de la fisura por cada incremento de longitud δa . Para el caso de una placa de espesor B la ecuación (2.17) se puede escribir de la forma:

$$\frac{1}{B} \frac{\delta}{\delta a}(W_e - U_e) \geq 2\gamma_s \quad (2.18)$$

Los resultados experimentales demuestran que la energía requerida para propagar una fisura es mayor que $2\gamma_s$. Esto es debido a que el valor $2\gamma_s$ no considera la disipación de energía asociada a los mecanismos de deformación viscoelástica y plástica. Por lo tanto, es necesario un nuevo parámetro que tenga en cuenta todos estos fenómenos, para lo que se propuso sustituir $2\gamma_s$ por la energía de fractura, G_c . La energía de fractura representa la energía por unidad de área necesaria para hacer crecer una fisura, y el criterio de fractura se define como:

$$\frac{1}{B} \frac{\delta}{\delta a}(W_e - U_e) \geq G_c \quad (2.19)$$

Criterio tensional

Para una placa de dimensiones infinitas cargada uniformemente en la que existe una fisura aguda, como la que se muestra en la Fig. 2.15, y asumiendo que el material cumple la ley

2. Introducción teórica

de Hooke y que las deformaciones son infinitesimales, Irwin propuso una función que relacionaba la concentración de tensiones local en la punta de la fisura con la tensión aplicada σ_0 . Para las regiones próximas a la punta de la fisura la solución se representa por:

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{(2\pi r)^{1/2}} f_{ij}(\theta) \quad (2.20)$$

donde σ_{ij} son los componentes del tensor de tensiones en la punta de la fisura, r y θ las coordenadas polares tomando como origen la punta de la fisura, y K el factor de intensidad de tensiones.

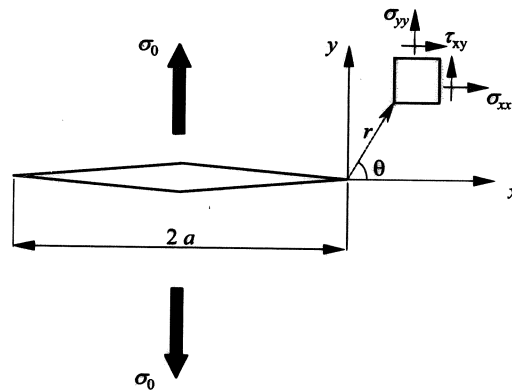


Figura 2.15. Estado tensional en un punto próximo a la punta de una fisura en una placa infinita cargada uniformemente.

K es una magnitud de la intensidad de la tensión local en la punta de la fisura que comprende la carga aplicada y la geometría del cuerpo fisurado, y la fractura ocurre cuando el valor de K excede un valor crítico, K_c . Por lo tanto, K es un parámetro del campo de tensiones que es independiente del material, mientras que K_c , conocido como tenacidad de fractura, es una medida intrínseca del material.

Consideraciones acerca de los criterios energéticos y tensionales

Se ha demostrado que existe una equivalencia entre ambos criterios, siempre y cuando el material se comporte de manera elástico-lineal y la deformación plástica se limite a una pequeña zona de la punta de la fisura. Como se ha mencionado anteriormente es posible sustituir el término $2\gamma_s$ por G_c debido a los procesos de disipación de energía, y la ecuación (2.16) se convierte en:

$$\sigma_f = \left(\frac{EG_c}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

Se puede suponer que esta ecuación determina la tensión y la longitud de fisura crítica a partir de las cuales la fisura se propaga de manera inestable. La fractura se produce cuando el término $\sigma\sqrt{\pi a}$ alcanza el valor $\sqrt{EG_c}$. El término $\sigma\sqrt{\pi a}$ puede considerarse como la fuerza motriz de la propagación de la fisura, y el factor de intensidad de tensiones, K , puede definirse como:

$$K = \sigma\sqrt{\pi a} \quad (2.22)$$

y para las condiciones en las que la fisura se propaga inestablemente, la equivalencia entre G_c y K_c viene dada por:

$$G_c = K_c^2/E \quad \text{Para condiciones de tensión plana} \quad (2.23)$$

$$G_c = (K_c^2/E) (1-\nu^2) \quad \text{para condiciones de deformación plana} \quad (2.24)$$

donde ν es el coeficiente de Poisson.

Experimentalmente se ha constatado que, en algunos materiales, K_c y G_c varían con el espesor de la probeta [WILLIAMS-87]. Para grandes espesores, es decir, en condiciones de deformación plana, la deformación plástica está restringida y representa el valor mínimo de la tenacidad de fractura. A medida que la restricción disminuye, la deformación plástica es favorecida y se traduce en una mayor tenacidad de fractura, llegando a un valor máximo cuando las condiciones son de tensión plana (espesores pequeños). Por lo tanto, la energía y tenacidad de fractura se definen como los valores medidos en condiciones de deformación plana, ya que representan los valores más conservativos y dependen en menor medida del espesor de la probeta.

Otro factor importante a tener en cuenta es el modo en el que se solicita la fisura, que se clasifican de tres maneras (Fig. 2.16). El más peligroso y el de mayor importancia técnica es el modo I de abertura o de tracción.

2. Introducción teórica

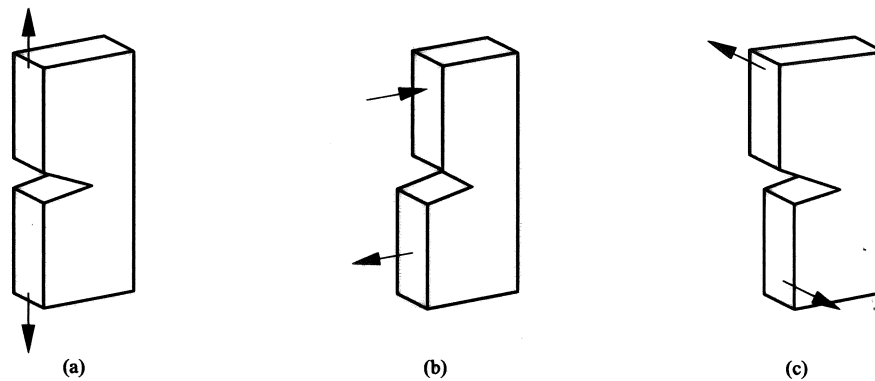


Figura 2.16. Los tres modos de desplazamiento de las superficies de una fisura son; (a) modo I de apertura o modo de tracción; (b) modo II de deslizamiento, y (c) modo III de desgarro.

Deformación plástica localizada en la punta de la fisura

Como se ha explicado anteriormente debido al efecto de concentración de tensiones en los alrededores de la punta de la fisura, localmente la tensión a la que se somete el material puede superar la tensión de fluencia, y consecuentemente se deforma plásticamente (Fig. 2.17). No obstante, si la zona deformada plásticamente es suficientemente pequeña, la variación en el estado tensional se supone que es despreciable, y puede aplicarse la LEFM.

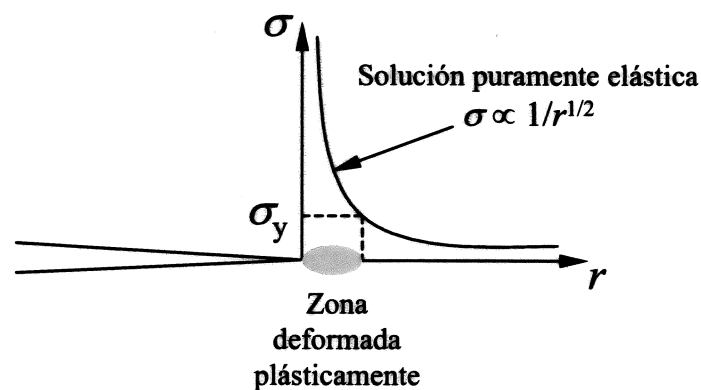


Figura 2.17. Representación esquemática del estado tensional según la solución elástica y zona deformada plásticamente en la punta de la fisura.

Existen dos modelos principales que definen el tamaño de la zona deformada plásticamente [KINLOCH-83]. Irwin propuso que la zona deformada plásticamente es circular y que su radio (r_1) en condiciones de deformación plana es:

$$r_1 = (1/6\pi) (K_{Ic}/\sigma_y)^2 \quad (2.25)$$

En el caso de muchos polímeros la zona deformada plásticamente no adopta la forma circular, sino más bien a una zona lineal, que según Dugdale mide:

$$R = (\pi/8) (K_{Ic}/\sigma_y)^2 \quad (2.26)$$

Como se puede apreciar el modelo de Dugdale supone una zona plástica de mayor tamaño que el modelo de Irwin.

Por lo tanto, para realizar la corrección plástica en las ecuaciones (2.21) y (2.22), la longitud de la fisura, a , pasa a ser $a+r_1$ en el caso de adoptar la solución de Irwin, o $a+R$ en el caso de Dugdale.

2.7 RECICLAJE

2.7.1 Métodos de reciclaje de plásticos

Existen cuatro métodos para el reciclaje de los materiales plásticos; el primario, el secundario, el terciario y el cuaternario [PAPASPYRIDES-96]. El reciclaje primario se aplica a materiales limpios, no contaminados y homogéneos provenientes directamente de los desechos de los procesos de fabricación incorporándolos de nuevo en los procesos originales. Este es el método de reciclaje más popular debido a su simplicidad y bajo coste, sobre todo cuando se realiza en la propia planta productiva. El material reciclado puede ser utilizado en aplicaciones en las que las exigencias son menores, o ser mezclado con material virgen para asegurar la calidad del producto.

El reciclaje secundario se aplica a residuos en los que existe una mezcla de materiales y el origen son los productos recolectados tras finalizar su ciclo de vida. Existen dos variantes de reciclaje secundario; en la primera se separan todos los plásticos para reciclarlos separadamente, y en la segunda la mezcla de plásticos se recicla sin previa separación.

Estos dos primeros métodos se denominan mecánicos, y el proceso consiste en triturar y limpiar el material para someterlo a un posterior ciclo de fusión/solidificación en el que el material reciclado se obtiene en forma de granza.

2. Introducción teórica

El reciclaje terciario o químico consiste en fragmentar las macromoléculas para obtener productos de bajo peso molecular, o incluso los monómeros originales para volver a utilizarlos como materia prima en una segunda polimerización.

Por último, en el reciclaje cuaternario o recuperación energética los residuos plásticos se utilizan como combustible.

2.7.2 Mecanismos de degradación termo-mecánicos del PP

La degradación durante los procesos de transformación de los plásticos se relaciona principalmente con el oxígeno y/o la energía [PORTER-96]. En la mayoría de los procesos de transformación el oxígeno del aire no tiene acceso a la masa fundida debido a que existe una presión excesiva dentro del equipo. Por lo tanto, la única fuente de oxígeno es el gas disuelto o adsorbido por las superficies de la granza [GOL'DBERG-87]. Las fuentes de energía necesaria para la reacción de degradación pueden ser el calor y las fuerzas mecánicas.

En general, durante el reciclaje mecánico las macromoléculas son sometidas a elevadas temperaturas y esfuerzos de cizalladura que activan mecanismos de degradación térmica, mecánica, oxidativa o combinaciones de las tres anteriores, y consecuentemente conllevan la pérdida de propiedades, como por ejemplo las mecánicas [EGUIZABAL-95].

Varios equipos de investigación [CATALINA-98, GONZALEZ-98, GUERRICA-ECHEVARRIA-96, HINSKEN-91, NGUYEN-93, SCOTT-84, YING-91] han estudiado los mecanismos de degradación durante el procesado en estado fundido del PP. En todos ellos se demuestra que el principal mecanismo de degradación es la escisión de las macromoléculas, y la consiguiente reducción de su peso molecular. En lo que respecta a la dispersión de pesos moleculares, algunos autores [GONZALEZ-98, NGUYEN-93, HINSKEN-91] constatan una reducción de la misma. No obstante, en el caso de la degradación mecánica esto no es siempre cierto [YING-91]; la dispersión de pesos moleculares se ensancha o estrecha en función del rango de temperaturas del fundido. A bajas temperaturas de fundido la escisión de las macromoléculas ocurre en las cadenas de bajo peso molecular, mientras que a elevadas temperaturas son las moléculas de alto peso molecular las que se rompen preferencialmente. El enmarañamiento es uno de los factores que controla el mecanismo de escisión de cadenas dentro de una masa fundida polimérica.

En el fundido, cuando una macromolécula enmarañada es sometida a un esfuerzo de cizalladura tiende a desenmarañarse mediante cambios configuracionales y el propio flujo longitudinal. Cuanto más larga sea la macromolécula mayor es el número de puntos de enmarañamiento, y más difícil resulta el proceso de desenmarañamiento total de la macromolécula. Tras analizar el mecanismo de degradación mecánica, Bueche [YING-91] dedujo que cuanto mayor es el peso molecular entre dos puntos de enmarañamiento (M_e) mayor es la tensión soportada por la macromolécula. Dado que el grado de desenmarañamiento es mayor a elevadas temperaturas es razonable suponer que M_e es proporcional a la temperatura, consecuentemente el nivel de tensión soportada por la macromolécula es mayor, y la probabilidad de romper una cadena desenmarañada es mayor que la de una cadena conectada a otras.

La degradación de la estructura química da lugar a productos que contienen dobles enlaces y grupos carbonílicos [CATALINA-98, HINSKEN-91, SCOTT-84]. La importancia de estos cambios es más acusada cuanto mayor es el número de ciclos de reciclaje mecánico al que se somete el material.

Una de las vías para evitar o minimizar la reducción del peso molecular o la degradación de la estructura química es añadir agentes estabilizantes (fosfitos o propionatos) antes de cada ciclo de reciclaje [HERBST-96, MARRONE-96b, SEILER-96].

3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Para simular el reciclaje primario, que consiste en reciclar en planta los desechos generados en los propios procesos, se ha repetido hasta diez veces un ciclo de reprocesado mediante moldeo por inyección. Para cada uno de los materiales resultantes se han caracterizado las variaciones en la estructura química y molecular, así como sus consecuencias en la morfología y el comportamiento mecánico y de fractura. La estructura química se ha caracterizado mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR); las variaciones en la estructura molecular se han detectado mediante la medición del índice de fluidez (MFI); la estructura supermolecular se ha observado mediante microscopía electrónica de barrido. El comportamiento de fusión y cristalización se ha estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). A fin de medir las propiedades mecánicas de una forma puntual en las probetas inyectadas se ha utilizado la microdureza Vikcers. Las propiedades mecánicas han sido caracterizadas mediante ensayos de tracción. Finalmente, se han determinado los parámetros de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal mediante ensayos de impacto Charpy instrumentado, y el análisis fractográfico se ha realizado por microscopía electrónica de barrido.

3.1 MATERIALES Y PREPARACIÓN DE PROBETAS POR INYECCIÓN

El material elegido para la realización de este trabajo de investigación es un homopolímero de polipropileno isotáctico comercial (SM6100, Montell). El proceso de reciclaje mecánico (Fig. 3.1.a) consiste en obtener probetas de tracción (ASTM D-638-97, tipo I, Fig. 3.1.b) mediante moldeo por inyección en una máquina Battenfeld BA 600CDC, y su posterior trituración en un molino. El material reciclado no fue estabilizado en ninguna de las fases del ciclo de reciclaje, por lo que una vez triturado quedaba listo para volver a procesarlo. Este ciclo de reciclaje se repitió diez veces. La codificación de los materiales es PP-R_x, siendo x el número de ciclos de moldeo por inyección a los que ha sido sometido el PP, y cuando $x = 0$ representa al material virgen

3. Materiales y métodos experimentales

(en forma de granza). Las propiedades mecánicas y de fractura del PP-R0 no se pueden caracterizar pues estos ensayos implican la preparación de probetas por inyección, con lo que se efectúa un primer ciclo.

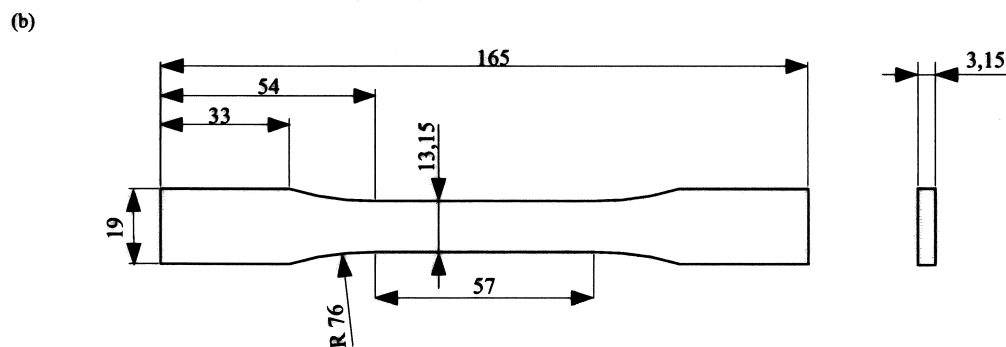
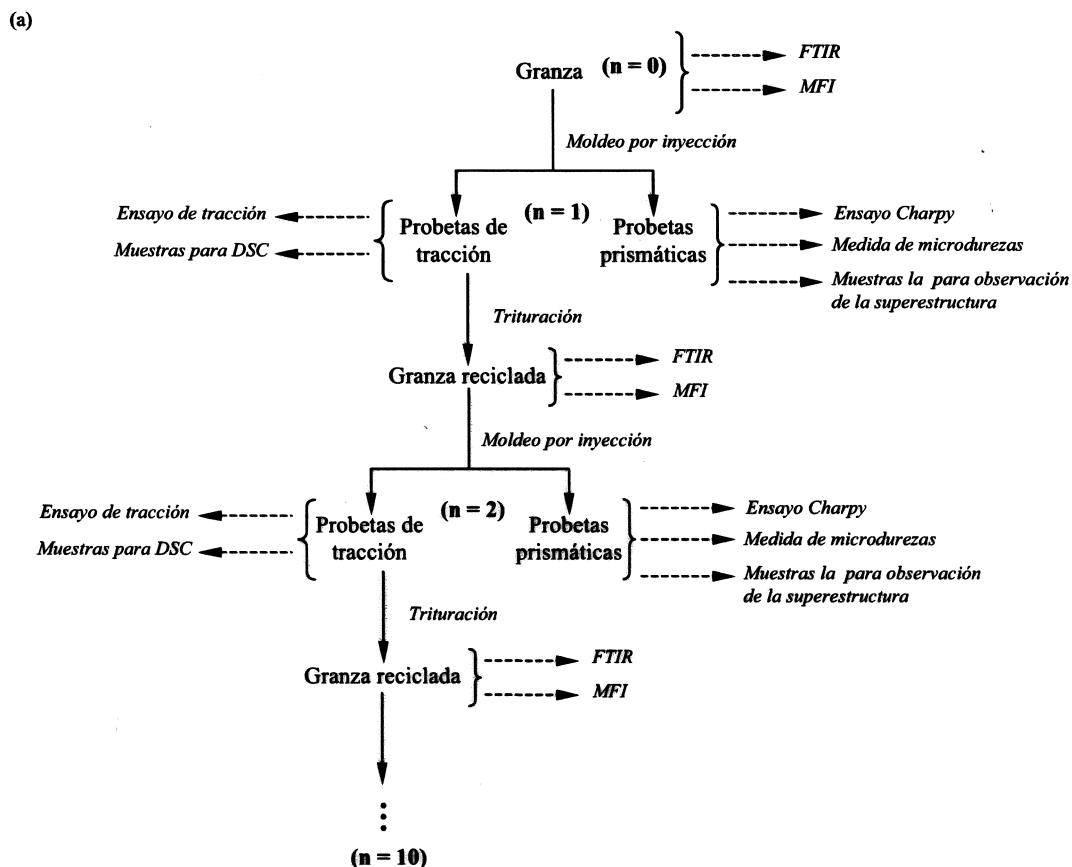


Figura 3.1. Esquema del ciclo de reciclaje (a), y probeta de tracción (ASTM D-638-97, tipo I) inyectada durante el ciclo de reciclaje (b).

Los parámetros de inyección fueron los mismo en todos los ciclos y se fijaron en los siguientes valores; temperatura del fundido 200°C y tiempo de enfriamiento 20 s de acuerdo con la norma ASTM D-4101-96a. La presión de inyección de 594 bar se

seleccionó siguiendo el método propuesto en ASTM D-1897-81. El tiempo de inyección y la velocidad de giro del husillo fueron 0'43 s y 200 rpm respectivamente.

Para cada ciclo de reciclaje también se inyectaron probetas prismáticas (ASTM D-647-97) de dimensiones 12'7 mm x 6'35 mm x 127 mm (Fig. 3.2). Los parámetros de inyección para estas probetas se fijaron en los siguientes valores para todos los PP; temperatura de fundido = 200°C; velocidad de giro del husillo = 200 rpm; presión de inyección = 955 bar; tiempo de inyección = 0'54 s; tiempo de enfriamiento = 20 s.

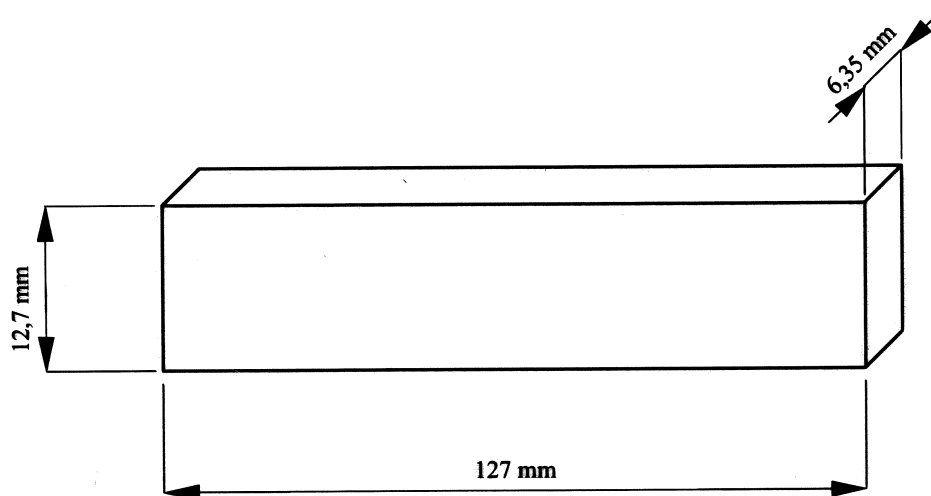


Figura 3.2. Dimensiones de las probetas prismáticas ASTM D-647.

A fin de aliviar las tensiones internas se les aplicó un recocido a todas las probetas antes de los ensayos de tracción y de fractura. El tratamiento térmico también homogeneiza la estructura cristalina. Algunos polímeros, como el polipropileno, cristalizan parcialmente durante el moldeo por inyección y continúan cristalizando lentamente incluso a temperatura ambiente [KINLOCH-83]. Por otra parte, se ha constatado que en zonas puntuales de piezas inyectadas el PP puede cristalizar en forma β -PP, lo que podría complicar la interpretación de los resultados, pero la aplicación de tratamientos térmicos por encima de 145°C asegura la transición $\beta \rightarrow \alpha$ y elimina la fase β -PP [TJONG-96a]. Debido a esto se aplicó un recocido durante 3 horas en una estufa de circulación forzada de aire, a 145°C las de tracción y a 150°C las de fractura.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA

Para analizar las posibles variaciones en la estructura química del PP se realizaron ensayos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El espectrofotómetro utilizado es un Nicolet FTIR-460.

En esta técnica se obtiene como resultado un espectro tras realizar 10 barridos entre 4000 y 600 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . A fin de eliminar el efecto de la atmósfera en el espectro final, se aplicaron las correcciones de CO₂ y H₂O.

La preparación de las muestras consistió en comprimir la granza a 190°C y 200 bares de presión durante 30 s.

3.3 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ

El índice de fluidez gravimétrico (*Melt Flow Index*, MFI) de los materiales estudiados se determinó según la norma ASTM D-1238-95 en un plastómetro CEAST 6540/010 con una boquilla normalizada de 2'095 mm de diámetro y 8 mm de longitud. Las condiciones del ensayo recomendadas para el PP son 230°C y 2160 g. El cálculo del índice de fluidez se realizó promediando un mínimo de 8 medias.

3.4 ESTRUCTURA SUPERMOLECULAR

La caracterización de la estructura supermolecular consiste en determinar el tipo y tamaño de las esferulitas. A tales efectos la estructura de cada material se ha analizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), lo cual implica un ataque que genere un relieve entre los diferentes componentes de dicha estructura.

Las muestras para el análisis de la estructura supermolecular se extrajeron de la parte central de la sección perpendicular a la dirección de inyección (*d.i.*) de las probetas prismáticas (Fig 3.3).

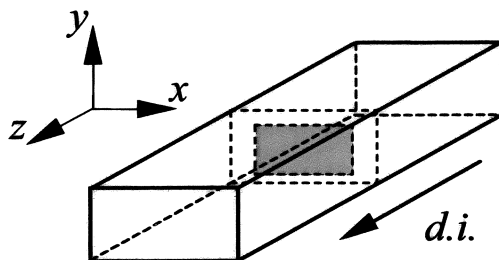


Figura 3.3. Representación esquemática de la zona analizada para el estudio de la estructura supermolecular; la dirección de inyección está identificada por la flecha *d.i.*

La superficie plana se pulió con lijas de diferente grosor, para finalmente terminar el proceso de pulido con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$. A continuación, con el fin de crear un relieve representativo de la estructura supermolecular, se realizó el ataque químico en un baño asistido por ultrasonidos. La solución consistía en una mezcla 1:1 de ácido sulfúrico y ácido fosfórico ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$) con un 0'7% en peso de potasio permanganato [OLLEY-82]. El proceso de limpieza de las superficies atacadas se realizó sucesivamente por ultrasonidos en agua destilada, agua oxigenada y finalmente en acetona. Como resultado del proceso de preparación la fase amorfa de las esferulitas es atacada preferencialmente, y el relieve producido refleja la estructura de las esferulitas. Dicho relieve puede ser observado directamente en el microscopio electrónico de barrido en condiciones de bajo vacío (20-25 Pa) sin necesidad de aplicar ningún recubrimiento conductor [SAWYER-96]. El tamaño esferulítico se ha determinado a partir de las micrografías. El método de Heyn [SCHÜCKHER-68] consiste en trazar líneas rectas direccionadas aleatoriamente sobre las micrografías. El diámetro medio es la inversa del número de fronteras de esferulitas interceptadas por unidad de longitud de estas líneas.

3.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El estudio de las propiedades térmicas de los polímeros puede realizarse por varios métodos (dilatometría, microscopía, difracción de rayos-X, etc.). Sin embargo, en los últimos años se ha extendido el uso de la calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) [MATHOT-94]. En la calorimetría diferencial de barrido se mide la variación de la capacidad calorífica del material bajo condiciones controladas de temperatura. La señal en una medida de DSC está relacionada con la diferencia entre las respuestas térmicas del material y de una muestra de referencia cuando los dos se enfrían o calientan a la misma velocidad (ensayo dinámico), o cuando se mantienen a temperatura constante (ensayo isotérmico).

En la presente tesis se ha aplicado la calorimetría diferencial de barrido para analizar la cinética de cristalización isotérmica, la temperatura de fusión en equilibrio, la tasa de cristalinidad y la temperatura aparente de cristalización. Para la realización de los ensayos se utilizó un calorímetro Perkin-Elmer DSC7 con nitrógeno como gas de purga. Se utilizaron muestras de entre 5'5 y 6 mg siguiendo las recomendaciones de la norma

ASTM D-3417-97. La calibración del equipo de DSC se realizó registrando el termograma de fusión de una muestra de indio ($T_m = 156.6^\circ\text{C}$; $\Delta H_m = 28.62 \text{ J/g}$ [MATHOT-94]).

3.5.1 Cristalización isotérmica

Un ensayo de cristalización isotérmica consiste en enfriar rápidamente el polímero desde un estado fundido hasta la temperatura de cristalización (T_c), manteniéndolo a dicha temperatura hasta que se complete la cristalización. Las condiciones en las que se realizaron los ensayos de cristalización isotérmica se describen en la Fig. 3.4. Las muestras de DSC se mantienen fundidas a 230°C durante 5 min . A esta temperatura se eliminan por completo las zonas cristalinas puesto que es superior a la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) del PP (la estimación más elevada de T_m^0 es de 220°C [VARGA-92]). La importancia de las condiciones de fusión es atribuida al hecho de que, aún y cuando los cristales poliméricos se han fundido, en el fundido pueden existir segmentos de las macromoléculas ordenados que actúan como gérmenes autonucleantes durante el enfriamiento. Esta autonucleación induce una cristalización a temperaturas superiores a las de un proceso normal [VARGA-92]. Las estructuras cristalinas generadas a partir de la autonucleación son más estables que las demás, puesto que se han formado a una menor sobrefusión. La consecuencia final es que la temperatura de fusión es mayor que la de las demás estructuras cristalinas.

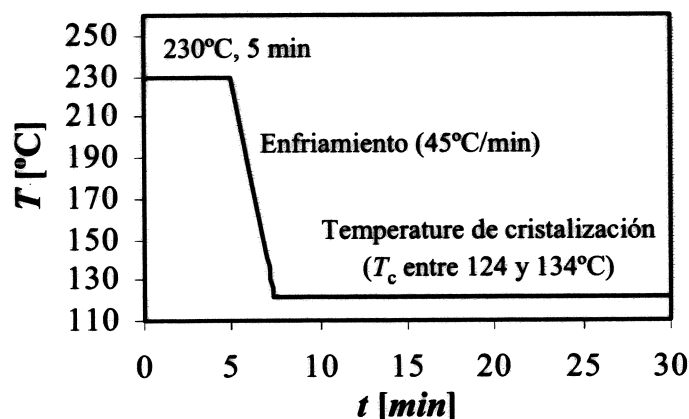


Figura 3.4. Proceso de cristalización isotérmica.

El enfriamiento se realizó a la máxima velocidad permitida por el equipo, que al estar refrigerado por agua, se limita a $45^\circ\text{C}/\text{min}$. A fin de asegurar que la cristalización no

comenzase en la fase de enfriamiento, el rango de temperaturas de cristalización (T_c) se fijó entre 124 y 134°C. En este rango de temperaturas prácticamente sólo se activa la nucleación heterogénea, ya que la homogénea necesita bajar de 112°C [BRATCZAK-85]. Como se puede observar en la Fig. 3.5, cuando el PP es enfriado a partir de 230°C a una velocidad de enfriamiento de 45°C/min la cristalización comienza a 110°C. Por lo tanto, esta velocidad de enfriamiento asegura que la cristalización no comienza antes de alcanzar las temperaturas de cristalización seleccionadas.

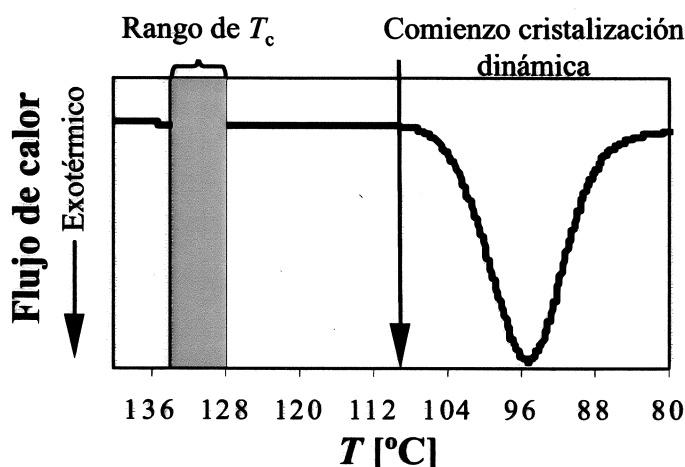


Figura 3.5. Curva de enfriamiento a 45°C/min en la que se identifican el rango de temperaturas de cristalización y la temperatura en la que comienza la cristalización.

3.5.2 Cinética de cristalización isotérmica

La cinética de cristalización se analizó en condiciones de cristalización isotérmica, con una temperatura de cristalización de 128°C. La curva de cristalización isotérmica (Fig. 3.6) adquirida en el DSC representa la cantidad de calor que posee la muestra en función del tiempo. La fracción en peso del material cristalizado (X_t) para un tiempo t determinado se calcula mediante la siguiente expresión:

$$X_t = \int_0^t (dH/dt) dt / \int_0^\infty (dH/dt) dt = \Delta H_t / \Delta H_c \quad (3.1)$$

donde dH/dt es la velocidad de la evolución del calor, ΔH_t es el calor de cristalización para un tiempo t y ΔH_c es el calor de cristalización total. Por lo tanto, X_t representa la proporción entre el área bajo la endoterma de cristalización para un tiempo t y el área bajo la endoterma cuando la cristalización ha finalizado.

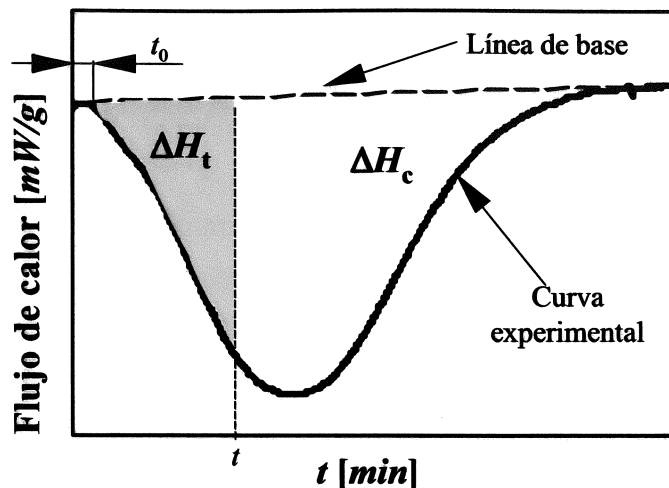


Figura 3.6. Curva típica de DSC para una cristalización isotérmica.

Existen diferentes modelos matemáticos para describir la cinética de cristalización isotérmica de los polímeros, pero la más habitual es la teoría de Avrami [LONG-95]. Esta teoría postula que el proceso de cristalización, representado por X_t , en función del tiempo (t) puede describirse por esta ecuación matemática:

$$X_t = 1 - \exp(-k t^n) \quad (3.2)$$

donde k es la constante cinética y n es el exponente de Avrami, el cual describe el mecanismo de cristalización. La constante cinética (k) depende de n , aunque no sea expresado de forma explícita en la ecuación (3.2). Este problema puede solventarse modificando la ecuación de Avrami según lo propuesto por Khanna y Taylor [PATKAR-93]:

$$X_t = 1 - \exp(-k t)^n \quad (3.3)$$

Las isoterms se analizaron mediante la ecuación de Avrami entre el 0'1% y el 30% de la tasa de cristalización final (Fig. 3.7). El análisis dentro de este rango se justifica por las siguientes razones: el límite inferior se ha fijado en función del tiempo de inducción (t_0), que es definido como el tiempo necesario para alcanzar el punto en el que la fracción de masa cristalizada es detectada experimentalmente, y que se ha fijado arbitrariamente en el 0'1%. Por otro lado, se ha demostrado que el análisis de Avrami se adapta hasta niveles del 30% de transformación, donde la cristalización secundaria no ocurre [SHARPLES-66], por lo que el límite superior se ha fijado en este valor.

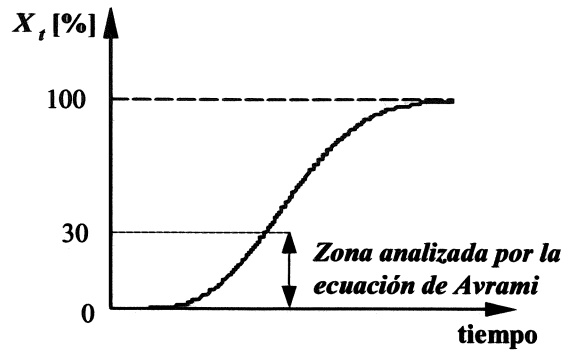


Figura 3.7. Evolución típica del proceso de cristalización (X) en función del tiempo.

Los parámetros de la ecuación de Avrami se obtienen representando la tasa de cristalización (Fig. 3.8) según la siguiente adaptación de la ecuación 3.3:

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = n \ln k + n \ln t \quad (3.4)$$

En la Fig. 3.8 se representa la ecuación (3.4); esta gráfica es una línea recta en la que la pendiente representa a n y k se calcula a partir de la ordenada en el origen. El ajuste lineal de la isoterma de cristalización según la ecuación de Avrami puede realizarse para el PP siempre y cuando no se dé la autonucleación o no haya cristalización secundaria [VARGA-95, GALESKI-95], lo cual se cumple hasta valores del 30% de la cristalización. Un aspecto relevante a tener en cuenta es que la adaptación de la ecuación de Avrami según el gráfico $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ vs. $\ln t$ produce una distorsión en la escala, lo que puede dar lugar a malas interpretaciones, ya que puede parecer que el ajuste es bueno, y sin embargo sólo es adecuado para una pequeña parte de todo el proceso de cristalización [SHARPLES-66].

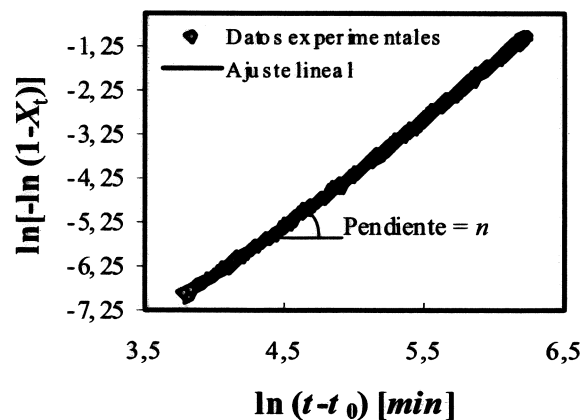


Figura 3.8. Ejemplo de la representación lineal de la ecuación de Avrami (3.4) para obtener n y k .

El exponente de Avrami (n) es una función compuesta por el número de dimensiones de crecimiento, y el orden de la dependencia del proceso de nucleación con respecto al tiempo. Para el crecimiento de una esferulita ideal n debería ser igual a 3 (3 + 0), y cuando el número de núcleos aumenta linealmente con el tiempo (nucleación esporádica) n debe ser 4 (3+1) [SHARPLES-66]. Teóricamente n sólo puede asumir valores enteros.

La relación entre la constante cinética (k) y la temperatura es compleja debido a la dependencia con respecto a la temperatura de los procesos involucrados en la cristalización:

$$k = \frac{\alpha \rho_m}{V_0 \rho_c} N(T) [G(T)]^{n-1} \quad (3.5)$$

donde α es un factor geométrico, ρ_m y ρ_c son respectivamente la densidad del fundido y del cristal, V_0 es el volumen total de fundido inicial, $N(T)$ es la velocidad de nucleación real y $G(T)$ la velocidad de crecimiento.

3.5.3 Determinación de la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0)

Para determinación de la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0), las muestras de PP se cristalizaron como se ha descrito en el apartado 3.5.1. Tras cada proceso de cristalización isotérmica, las muestras se fundieron a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 200°C , registrándose la curva de fusión a fin de determinar la temperatura de fusión experimental (T_m), la cual se define como la temperatura correspondiente al punto máximo de la endoterma de la curva de DSC (Fig. 3.9).

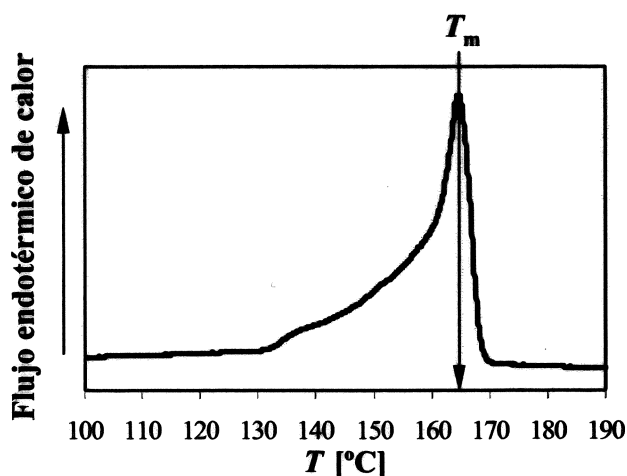


Figura 3.9. Curva típica de DSC para un barrido de fusión, en el que se indica la temperatura de fusión experimental (T_m).

La teoría de la cristalización de polímeros indica que, para temperaturas de cristalización isotérmica (T_c) suficientemente elevadas, T_m aumenta linealmente con T_c . Esta dependencia de T_m con T_c se describe mediante la teoría de Hoffman y Weeks [PATKAR-93, SHARPLES-66] que se expresa según la ecuación:

$$T_m = T_m^0 (1 - 1/\gamma) + T_c/\gamma \quad (3.6)$$

donde γ es el factor de proporcionalidad entre el espesor lamelar inicial y final.

La temperatura de fusión de equilibrio (T_m^0) se define como el punto de intersección (Fig. 3.10) entre la extrapolación del ajuste lineal de la representación de T_m frente a T_c y la línea recta $T_m = T_c$, la cual representa el límite inferior de las condiciones de fusión.

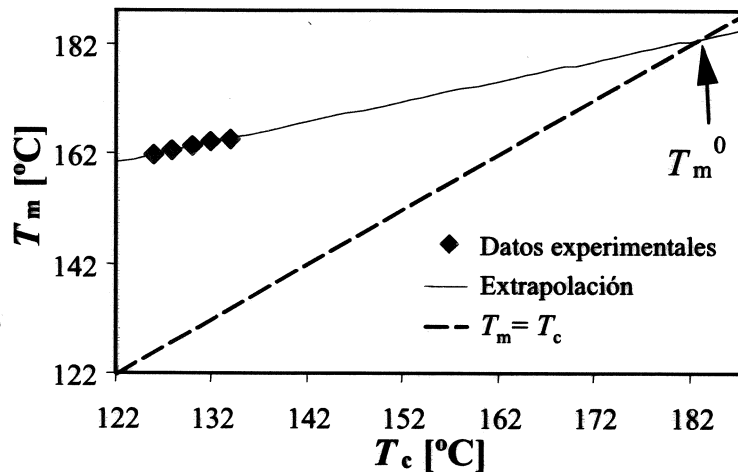


Figura 3.10. Representación gráfica de la temperatura de fusión experimental (T_m) en función de la temperatura de cristalización isotérmica (T_c) según la teoría de Hoffman-Weeks para calcular la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) del PP-R1.

3.5.4 Ensayos dinámicos de fusión y cristalización

Los ensayos dinámicos de fusión consisten en determinar los cambios de entalpía (ΔH_m) durante la fusión del polímero semicristalino. La tasa de cristalinidad (X_c) puede calcularse a partir de la curva dinámica de DSC según la ecuación:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \quad (3.7)$$

donde ΔH_m es el calor de fusión, determinado a partir del área comprendida entre la curva experimental y la línea de base en la región del pico (Fig. 3.11), y ΔH_m^0 es la entalpía de fusión de un PP isotáctico totalmente cristalino, que vale 207,1 J/g [BU-88].

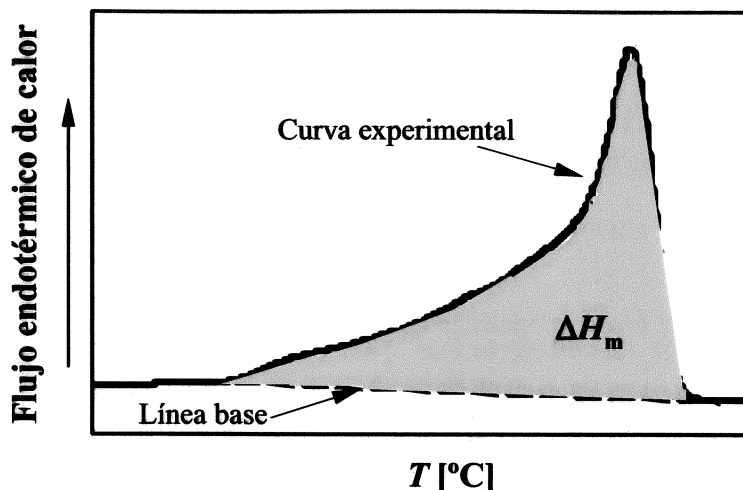


Figura 3.11. Curva DSC típica de calentamiento mostrando el área correspondiente al calor de fusión (ΔH_m) de una muestra de PP.

También se realizaron ensayos DSC dinámicos de cristalización a fin de obtener la temperatura aparente de cristalización (T_{app}), que se define como la temperatura correspondiente al pico exotérmico de cristalización. Las muestras de PP se calentaron hasta 230°C a una velocidad de $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se mantuvieron a esta temperatura durante 5min para asegurar la fusión completa y la ausencia de fenómenos de autonucleación. Tras este tratamiento térmico, las muestras se enfriaron hasta llegar a 50°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.6 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

La caracterización mecánica de los diferentes materiales se llevó a cabo mediante ensayos clásicos de tracción, y mediante ensayos de microdureza Vickers. Los ensayos específicos de la Mecánica de la Fractura se explican en el apartado 3.7.

3.6.1 Ensayo de tracción

Para obtener las curvas de tensión-deformación en tracción se siguió el procedimiento descrito en la norma ASTM D-638-97 utilizando las probetas de tipo halterio definidas en la Fig. 3.1.b. Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos Instron 4206 equipada con una célula de carga de 5kN a temperatura ambiente ($20\text{-}25^{\circ}\text{C}$) y una velocidad constante de desplazamiento de mordazas de $50\text{ mm}/\text{min}$. Para realizar los cálculos de las propiedades mecánicas se promediaron un mínimo de 5 resultados de ensayos válidos. Para cada material se realizaron dos series de ensayos:

1. La primera serie se realizó a fin de caracterizar la zona elástica, por lo que se usó un extensómetro modelo Instron No.A1439-1007 con una longitud inicial de 50 mm. A partir de estas curvas se calcularon el módulo de elasticidad (E) y la tensión de fluencia (σ_y).
2. La segunda serie de ensayos se realizó sin extensómetro. Estos ensayos se utilizaron para determinar la deformación a rotura (ϵ_b) y la tensión de rotura (σ_b).

Los parámetros anteriormente citados se calcularon de la siguiente manera:

- i) Módulo de elasticidad (E). Obtenido a partir de la pendiente de la zona inicial de la curva tensión-deformación.
- ii) Tensión de fluencia (σ_y). Definida como el valor de la tensión en el punto de carga máxima (F_{max}), y calculada según la ecuación:

$$\sigma_y = F_{max}/A_0 \quad (3.8)$$

donde A_0 es el área de la sección inicial de la probeta de tracción, para lo cual la anchura y el espesor se miden en tres puntos de la zona calibrada con un micrómetro de precisión ± 0.025 mm.

- iii) Deformación a rotura (ϵ_b). Definida por la ecuación:

$$\epsilon_b = [(l_b - l_0) / l_0] \times 100 \quad (3.9)$$

donde l_b es la longitud en el momento de la rotura medida con un calibre digital y l_0 es la longitud inicial (50 mm) marcada con un tampón.

- iv) Tensión de rotura (σ_b) se define como la tensión en el punto de rotura.

Los ensayos hasta rotura debían de cumplir las siguientes condiciones para considerarse válidos:

- Las probetas que desarrollaron dos o más cuellos fueron descartadas.
- La rotura debía de localizarse en la zona calibrada como se muestra en la Fig. 3.12.a. Para asegurar esta condición se definió una distancia mínima de 55 mm a partir de los extremos de la probeta (Fig. 3.12.b), y todas las probetas que rompieron a una menor distancia fueron desechadas.

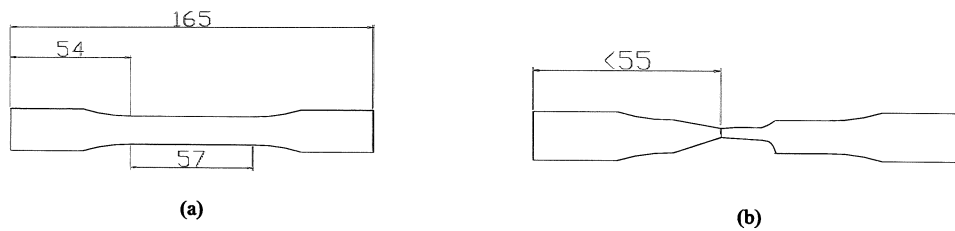


Figura 3.12. Representación esquemática de las dimensiones de la zona calibrada en las probetas de tracción (a), y criterio de rotura válido (b).

3.6.2 Microdureza Vickers

El segundo método utilizado para caracterizar las propiedades mecánicas fue la medida de la microdureza Vickers. Este método permite medir las propiedades mecánicas de una forma puntual, por lo que se utilizó para caracterizar la estructura piel-núcleo inducida por el proceso de inyección.

Los ensayos de microdureza se realizaron a temperatura ambiente en un equipo Zwick 3213B. En un ensayo Vickers estándar el indentador es una pirámide de diamante de base cuadrada con un ángulo entre caras opuestas de 136° . El valor de la microdureza H_v (MPa) se derivó a partir del área de la proyección de la huella residual según la ecuación:

$$H_v = 1.854 (F/d^2) \quad (3.10)$$

donde d es la longitud de la diagonal de la huella (mm) y F es la carga aplicada (N).

La microdureza se midió en la parte central de las probetas prismáticas en el plano perpendicular a la dirección de inyección (plano xy), realizándose un barrido de indentaciones a lo largo de todo el espesor de la probeta, es decir, en la dirección x de la Fig. 3.13. Las medidas se realizaron a una distancia superior a las $75 \mu m$ de los bordes de la probeta, el espacio mínimo entre centros de dos indentaciones fue de $100 \mu m$. La preparación de las probetas consistió en cortar la probeta prismática en la parte central, pulir la superficie con lijas (la última de 1000) para finalmente terminar de pulir con pasta de diamante de 3 y $1 \mu m$.

La indentación consistió en aplicar una carga de 1N durante 6s. A temperatura ambiente la fase amorfa del PP está por encima de su temperatura de transición vítrea, por lo que al aplicarle una carga constante la respuesta en deformación está compuesta por una deformación elástica instantánea, una deformación plástica permanente (valor de la

microdureza) y una deformación diferida. Si el tiempo de aplicación de la carga es demasiado largo la deformación diferida puede llegar a niveles importantes, y la medida de la huella no refleja el valor de la microdureza [BALTA-CALLEJA-94].

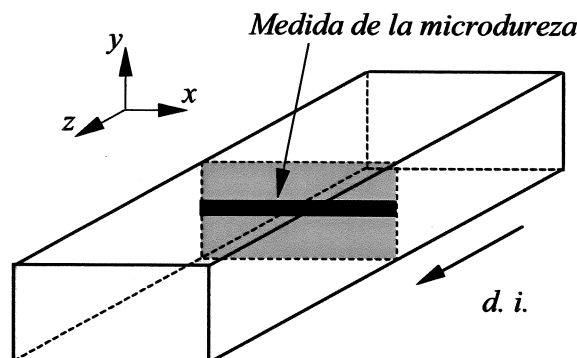


Figura 3.13. Geometría de las probetas de microdureza. Las indentaciones se realizaron en el plano xy a lo largo de la dirección x . La dirección de inyección ($d. i.$) es paralela al eje z .

3.7 CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A FRACTURA

El comportamiento a fractura se caracterizó mediante la Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (*Linear Elastic Fracture Mechanics*, LEFM). En el caso del PP, la aplicación de la LEFM en ensayos a baja velocidad de deformación no es posible por el comportamiento no-lineal [VELASCO-96] y la gran deformación plástica desarrollada en la punta de la fisura. La naturaleza viscoelástica del PP provoca que su comportamiento de deformación y fractura sea dependiente de la velocidad de deformación impuesta [KINLOCH-93], por lo que el comportamiento del PP es más cercano a las condiciones elástico-lineales a altas velocidades de deformación, y es posible aplicar la Mecánica de la Fractura Elástico Lineal.

Los valores característicos de la Mecánica de la Fractura Elástico Lineal, K_{Ic} y G_{Ic} , se han completado con el análisis fractográfico a fin de explicar las diferencias existentes entre los diferentes materiales.

3.7.1 Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (LEFM) aplicada a impacto Charpy

El valor de la energía registrada en los ensayos de impacto Charpy obtenidos con los equipos analógicos está compuesto por diferentes contribuciones [MARTINEZ-88]: la energía elástica almacenada por el aparato, la energía absorbida por la máquina debida a las vibraciones después del contacto inicial del impactor con la probeta, la energía consumida por la deformación tipo Brinell en los puntos de carga de la probeta, la

energía consumida por la probeta durante su deformación y fractura (flexión, iniciación y propagación de la grieta), y la energía consumida en acelerar las porciones de la probeta una vez fracturada. Por lo tanto, el resultado de los ensayos analógicos no proporciona una constante intrínseca del material.

Parte de estos inconvenientes se pueden solventar mediante el uso de equipos de impacto instrumentados. El uso de este tipo de equipo permite registrar la fuerza ejercida sobre el impactor durante el impacto mediante unas galgas extensométricas en forma de puente de Wheastone. La introducción de las señales eléctricas generadas en los captadores se realiza mediante un convertidor analógico/digital, previa amplificación de la señal. Este sistema permite realizar la adquisición de datos en un intervalo entre puntos de $2 \mu s$, lo que asegura un gran número de puntos para el trazado de la curva fuerza-tiempo ($F-t$). Los valores característicos para la interpretación del ensayo se muestran en la Fig. 3.14 y son los siguientes:

- La fuerza máxima (F_{max}).
- La fuerza de inercia (F_1).
- El tiempo de fractura (t_c).
- El periodo de la oscilación inercial (τ).

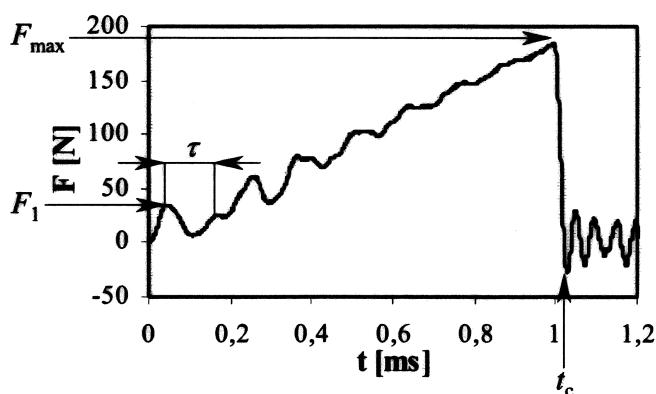


Figura 3.14. Curva típica de impacto Charpy registrada mediante un equipo instrumentado; en el que se indican la fuerza máxima F_{max} , la fuerza de inercia F_1 , el tiempo de fractura t_c y el periodo de la oscilación inercial τ .

Los captadores de fuerza están montados sobre la cabeza del impactor, por lo que es muy importante destacar que la fuerza registrada es la que actúa sobre el impactor y no sobre la probeta. Como resultado de la naturaleza dinámica de los ensayos de impacto

[KALTHOFF-87], la curva $F-t$ es una curva oscilante y deben cumplirse varias condiciones para considerar que la fuerza registrada es igual que la fuerza soportada por la probeta. Cuando la magnitud de los efectos dinámicos es pequeña y el impactor está en contacto permanentemente durante el impacto, se puede considerar que el fenómeno es estático y analizarse como tal [MARTINEZ-94a]. En estos casos los resultados de los ensayos de impacto también pueden utilizarse para aplicar la LEFM [MARINEZ-94c].

Mediante sucesivas integraciones de la curva $F-t$ la flecha puede ser calculada a partir de la segunda ley de Newton [GRELMANN-01]. En una primera integración se determina la velocidad $v(t)$ (ecuación (3.10)), para en una segunda integración obtener la flecha de la probeta (δ) en función del tiempo (ecuación (3.11)). Finalmente, la energía gastada por el péndulo en el instante de la fractura (U_c) puede calcularse a partir de la curva $F-\delta$ mediante la ecuación (3.12).

$$v(t) = v_0 - \frac{1}{m} \int_0^{t_c} F(t) dt \quad (3.10)$$

$$\delta(t) = \int_0^{t_c} \left[v_0 - \frac{1}{m} \int_0^{t_c} F(t) dt \right] dt \quad (3.11)$$

$$U_c = \int_0^{t_c} F(t) \left[v_0 - \frac{1}{m} \int_0^{t_c} F(t) dt \right] dt \quad (3.12)$$

siendo v_0 la velocidad de impacto inicial, m la masa del impactor y t_c el tiempo transcurrido hasta la fractura.

La geometría de ensayo es flexión en tres puntos sobre probeta entallada con geometría SENB (*Single Edge Notched Bend*), la cual se muestra en la Fig. 3.15. Para la preparación de estas probetas se partió de las barras prismáticas de la Fig. 3.2, que se cortaron por la mitad para obtener probetas de dimensiones $12'7 \text{ mm} \times 6'35 \text{ mm} \times 63'5 \text{ mm}$. Estas dimensiones guardan las relaciones geométricas establecidas en los protocolos de norma del EGF (*European Group on Fracture*) y del ESIS (*European Structural Integrity Society*) para las probetas SENB, que son $4B > W \geq 2B$ y $L = 4W$ donde B es el espesor de la probeta, W la anchura y L la luz entre apoyos en la geometría de flexión en tres puntos.

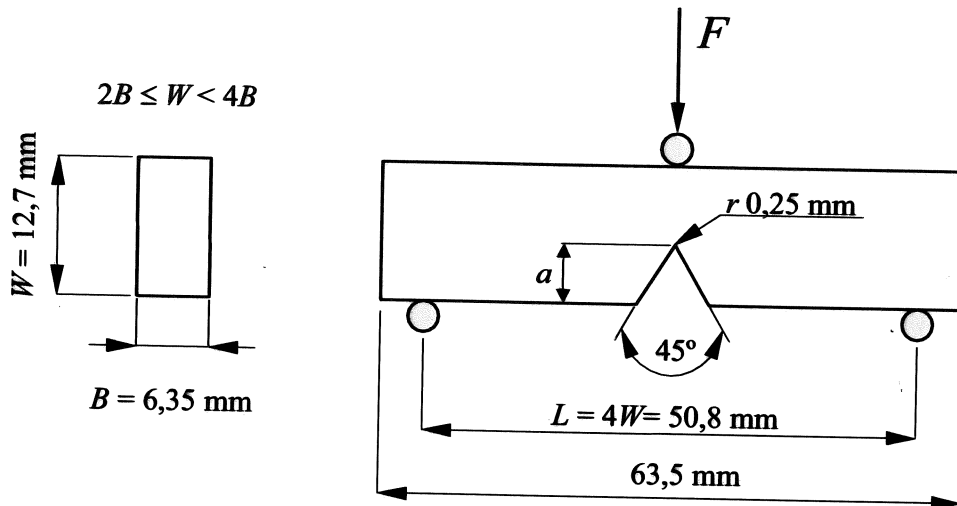


Figura 3.15. Probeta SENB (Single Edge Notched Bend) para ensayos de fractura.

El mecanizado de las entallas se realizó mediante una entalladora motorizada de la marca CEAST. El ángulo de la entalla es de 45° y el radio de la punta de $0,25 \text{ mm}$ [ASTM D-256-69]. La relación de la longitud de la entalla (a) con respecto a la anchura de la probeta (W) varió entre $0,3$ y $0,54$. Antes de los ensayos las entallas se agudizaron manualmente con una cuchilla de afeitar tal como establecen los protocolos de la ESIS para los ensayos de fractura con materiales plásticos, y la longitud final se midió mediante una lupa tras la fractura de la probeta.

Las condiciones de ensayos fueron las siguientes: masa del impactor $2,182 \text{ Kg}$, temperatura ambiente, distancia entre apoyos $50,8 \text{ mm}$ y velocidad inicial de impacto $0,57 \text{ m/s}$. Esta moderada velocidad permite minimizar los efectos dinámicos, de tal forma que el análisis estático es válido y se puede aplicar la LEFM.

Las relaciones establecidas por la LEFM para la determinación de los parámetros de fractura son los siguientes [WILLIAMS-87]. Para la tenacidad de fractura (K_{Ic}):

$$K_{Ic} = \frac{3}{2} \frac{F_{\max} L}{BW^{3/2}} (a/W)^{1/2} Y(a/W) \quad (3.13)$$

donde F_{\max} es la fuerza máxima; L la distancia entre apoyos; B el espesor de la probeta; W la anchura; a la longitud inicial de la fisura; $Y(a/W)$ un factor geométrico de calibración que depende de la geometría de la probeta. Para una mayor simplificación se hace:

$$f = \frac{3}{2}(a/W)^{1/2}Y(a/W) \quad (3.14)$$

y la ecuación (3.13) se transforma en:

$$K_{Ic} = f \frac{F_{\max} L}{BW^{3/2}} \quad (3.15)$$

Para el caso de la geometría SENB $Y(a/W)$ se define como:

$$Y(z) = \frac{1,99 - z(1-z)(2,15 - 3,93z + 2,7z^2)}{(1+2z)(1-z)^{3/2}} \quad (3.16)$$

siendo $z = a/W$.

Y para la energía de fractura (G_{Ic}):

$$G_{Ic} = \frac{U_c}{BW\phi} \quad (3.17)$$

donde U_c es la energía gastada por el péndulo en el instante de la fractura y ϕ es un factor geométrico de calibración que depende de la longitud de la entalla y del tamaño de la probeta:

$$\phi = \frac{A + 18,64}{\frac{dA}{dz}} \quad (3.18)$$

y

$$A = \frac{16z^2}{(1-z)^2} [8,9 - 33,717z + 79,616z^2 - 112,952z^3 + 84,815z^4 - 25,672z^5] \quad (3.19)$$

Como se ha señalado anteriormente se realizó el ensayo sobre una serie de probetas con longitudes de fisura diferentes. Los resultados de estos ensayos se representaron en dos gráficos; por un lado $\frac{F_{\max} L}{BW^{3/2}}$ en función de $1/Y(a/W)$, y por otro U_c en función de $BW\phi$.

Estas dos curvas son teóricamente dos líneas rectas cuyas pendientes representan los valores de K_{Ic} y GB_{Ic} respectivamente, siendo ambos valores independientes de la longitud de la fisura.

3. Materiales y métodos experimentales

Verificación de las condiciones experimentales

La aplicación de la LEFM a los polímeros semicristalinos, como el PP, debe realizarse con sumo cuidado debido a la gran deformación que puede desarrollarse en la punta de la fisura y a la falta de linealidad [GRELMANN-01]. Para que los resultados de los ensayos de impacto Charpy instrumentados sean considerados válidos deben cumplir una serie de requisitos que se describen a continuación:

- El tiempo de fractura t_c debe ser entre 2'3 y 3 veces superior al periodo inercial τ para asegurar que se cumplen las condiciones cuasiestáticas:

$$t_c \geq 2'3-3 \tau \quad (3.20)$$

Cualquier tiempo t_c inferior a este límite puede causar problemas y el ensayo debe rechazarse.

- La fuerza de inercia F_1 debe ser inferior a la fuerza máxima F_{\max} :

$$F_1 < F_{\max} \quad (3.21)$$

- La pérdida de linealidad debe ser inferior al 10%.

Requerimientos dimensionales de la probeta

Los parámetros críticos de la Mecánica de la Fractura corresponden a los valores obtenidos en condiciones de deformación plana, por lo que es necesario verificar el cumplimiento de esta condición. Las condiciones dimensionales que deben de cumplir las probetas para satisfacer el requerimiento de deformación plana son muy severas, e implican limitaciones de espesor B , de anchura W , de longitud de entalla a y de ligamento $(W-a)$, los cuales deben ser superiores a:

$$(W-a), B, a \geq \beta (K_{Ic} / \sigma_y)^2 = A_c \quad (3.22)$$

donde β es una constante que vale 2'5, σ_y es la tensión de fluencia y A_c el factor de verificación de las condiciones de deformación plana. El valor del factor $\beta=2'5$ es un valor obtenido experimentalmente para los metales. No obstante, este factor β no es una constante para todos los materiales, y se ha determinado empíricamente que [GRELMANN-97]:

$$\beta = 3466 K_{Ic}^{-1.73} \quad (3.23)$$

estando K_{Ic} en $MPa \text{ mm}^{1/2}$.

3.7.2 Ensayos de impacto de baja energía o de rebote

A fin de determinar experimentalmente el módulo elástico a impacto se realizaron ensayos de rebote (impacto de baja energía) sobre las probetas prismáticas sin entallar [MARTINEZ-94b]. Para calcular el módulo elástico de impacto (E_{impact}) a partir de las curvas registradas durante el impacto, se aplicó la relación de flexibilidad de una probeta prismática [DUTTON-91]

$$E_{\text{impact}} = \frac{S^3}{4BW^3} \cdot \left[\frac{F}{d} \right] \cdot \left[1 + 2,85 \left(\frac{W}{S} \right)^2 - 0,84 \left(\frac{W}{S} \right)^3 \right] \quad (3.24)$$

donde $\left[\frac{F}{d} \right]$ es la pendiente inicial de la curva fuerza–desplazamiento. Los ensayos, al igual que los de fractura, se realizaron a una velocidad de impacto de 0'57 m/s.

3.7.3 Fractografía

La fractografía es la ciencia que estudia las superficies de fractura a fin de determinar los orígenes de la rotura y la relación entre el modo de propagación de la fisura y los parámetros microestructurales. Las superficies de fractura de las probetas SENB se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar los micromecanismos de deformación y fractura. Dicha observación se realizó directamente sobre las superficies de fractura sin aplicar ningún tipo de tratamiento superficial conductor trabajando en condiciones de bajo vacío (20-25 Pa).

En la tabla 3.1 se han resumido las técnicas experimentales utilizadas en esta tesis.

Tabla 3.1. Resumen de las técnicas experimentales.

Técnica experimental	Muestra/probeta	Información	Observaciones
Inyección	ASTM D-638-97, tipo I	Temperatura fundido 200°C; tiempo enfriamiento 20s; presión inyección 594bar; tiempo de inyección 0,43s; velocidad giro husillo 200 rpm	
	Prismática ASTM D-647 12'7 x 6'35 x 127 mm ³	Temperatura fundido 200°C; tiempo enfriamiento 20s; presión inyección 955bar; tiempo de inyección 0,54s; velocidad giro husillo 200 rpm	
FTIR	Film	Estructura química	Análisis de la región carbonílica
MFI	Granza	Medida indirecta del peso molecular	Condiciones de ensayo 230°C, 2160 g
DSC	Sección perpendicular a la dirección de inyección de las probetas prismáticas	Cinética de cristalización ($n, k, t_{1/2}$)	Recocido de 5min a 230°C Enfriamiento a 45°C/min Rango de T_c 134-128°C
		Temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) Tasa de cristalinidad (X_c) Temperatura aparente de cristalización	Fusión/cristalización a 10°C/min
MEB	Sección perpendicular a la dirección de inyección de las probetas prismáticas	Estructura supermolecular (diámetro esferulítico)	Reactivo = 1:1 en volumen de H ₂ SO ₄ +H ₃ PO ₄ con 0,7% en peso de KMnO ₄
Tracción	ASTM D-638-97, tipo I, recocidas 3 h a 145°C	$E, \sigma_y, \epsilon_y, \sigma_b, \epsilon_b$	Velocidad desplazamiento mordazas 50mm/min Temperatura ambiente
Impacto	SENB, recocidas 3 h a 150°C	K_{Ic}, G_{Ic}	Velocidad impacto 0,57m/s Masa impactor 2,182 kg Entre apoyos 50,8 mm
	Prismática, recocidas 3 h a 150°C	E_{impact}	
Fractografía	Probetas SENB	Micromecanismos de deformación y fractura	MEB vacío controlado
Microdureza	Sección perpendicular a la dirección de inyección de las probetas prismáticas	Microdureza Vickers, H_v	Condiciones de ensayo 1N durante 6s

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en la presente tesis. Se muestran primeramente los resultados correspondientes a los mecanismos de degradación debidos al reciclaje mecánico. En segundo lugar se analizan las variaciones morfológicas inducidas por el reciclaje, incluyendo aspectos como la cinética de cristalización isotérmica, el comportamiento dinámico de fusión y cristalización, así como la estructura supermolecular. Finalmente se presentan los resultados de la caracterización mecánica y de fractura, cuya interpretación y discusión se basa en los resultados de los apartados correspondientes a la morfología.

4.1 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN

4.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En general, durante el reciclaje mecánico las macromoléculas se someten a altas temperaturas y elevadas tensiones de cizalladura que provocan la degradación térmica, mecánica, oxidativa o combinaciones de estos mecanismos de degradación. La presencia de un carbono terciario en la estructura química del PP (Fig. 4.1) induce una rápida oxidación [CATALINA-98].

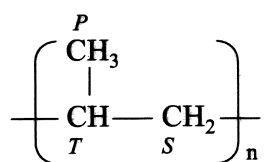


Figura 4.1. Configuración de la estructura química del PP, en la que *P*, *S* y *T* se refieren a los carbonos primario, secundario y terciario respectivamente.

Según el procedimiento descrito en el apartado 3.2 de esta tesis, las muestras de PP se analizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) a fin de comprobar el efecto del reciclaje mecánico sobre la estructura química del PP. En la

4. Resultados y discusión

Fig. 4.2 se muestran los espectros registrados para los dos materiales extremos, el virgen PP-R0 y el reciclado diez veces PP-R10. Como puede observarse, en el intervalo de frecuencias estudiado ($650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) no existen diferencias entre los dos espectros, ni en los picos presentes ni en las intensidades, lo que indica que no se produce ninguna reacción oxidativa durante el reciclaje mecánico. La ausencia de variaciones químicas es probablemente debida a la baja concentración de oxígeno presente en el fundido [GONZALEZ-98], o al efecto de los estabilizantes que evitan la formación de grupos carbonílicos ($1880\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) y enlaces dobles (1645 cm^{-1}).

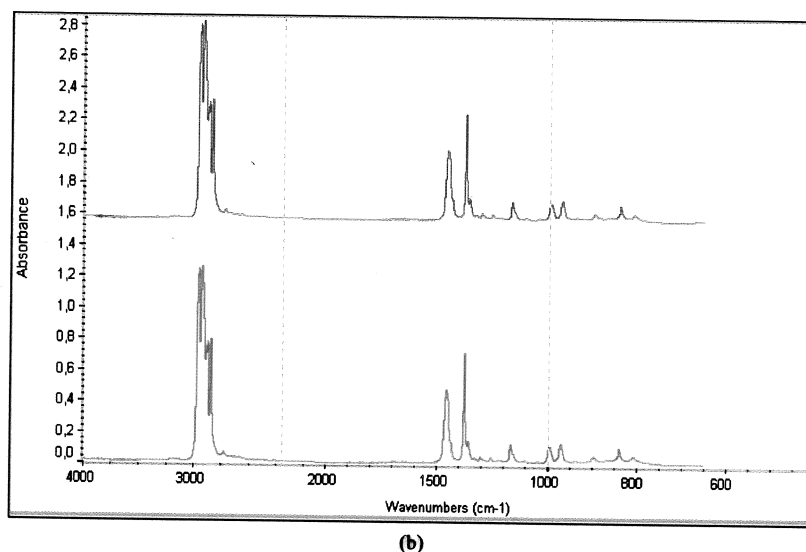


Figura 4.2. Espectro FTIR del PP-R0 (superior) y PP-R10 (inferior).

No obstante, a partir de ciertos ciclos de reciclaje, el color lechoso del PP-R0 presenta un progresivo amarilleamiento. Esta variación de color debe interpretarse como la manifestación de algún tipo de cambio en la estructura química, pero la degradación debe de ser tan débil que no se detecta por FTIR. Este mismo fenómeno se ha observado en otros tipos de polímeros, como por ejemplo en el policarbonato [EGUIZABAL-89], acrilonitrilo-estireno [BASTIDA-95] o polieterimida [BASTIDA-97].

4.1.2 Medida del índice de fluidez (MFI)

Otro posible mecanismo de degradación es la variación del peso molecular. Para caracterizar dicha degradación se realizaron mediciones del índice de fluidez (MFI) según el método descrito en el apartado 3.3. El índice de fluidez es una medida de la viscosidad del material fundido a bajos esfuerzos de cizalladura y está influido fuertemente por el peso molecular medio en peso (\bar{M}_w) [ISHIKAWA-96]. La

viscosidad de un material fundido es una propiedad representativa de las interacciones entre macromoléculas adyacentes. Las moléculas de gran tamaño se enmarañan en mayor medida que las de menor tamaño, consecuentemente son más resistentes al flujo y a iguales condiciones se extruye más lentamente, resultando un valor de MFI menor.

Los resultados obtenidos en los ensayos de MFI se muestran en la Tabla 4.1; estos valores son la media calculada con un mínimo de 8 medias.

Tabla 4.1. Resultados del índice de fluidez (MFI).

Material	MFI [g/10min]
PP-R0	10,99 ± 0,80
PP-R1	10,83 ± 0,86
PP-R2	10,98 ± 0,40
PP-R3	11,01 ± 0,93
PP-R4	11,01 ± 0,64
PP-R5	11,66 ± 0,73
PP-R6	13,37 ± 0,64
PP-R8	18,00 ± 0,36
PP-R9	19,26 ± 0,69
PP-R10	21,76 ± 0,35

En la Fig. 4.3 se representa el MFI en función del número de ciclos de reciclaje (n_r). El MFI se mantiene constante hasta el cuarto ciclo, comenzando una tendencia ascendente a partir del quinto. La ausencia de variaciones entre PP-R0 y PP-R4 sugiere la presencia de estabilizantes, los cuales van aparentemente perdiendo su efecto debido a la degradación que sufren en cada ciclo de reciclaje, y una vez perdida su efectividad el MFI aumenta.

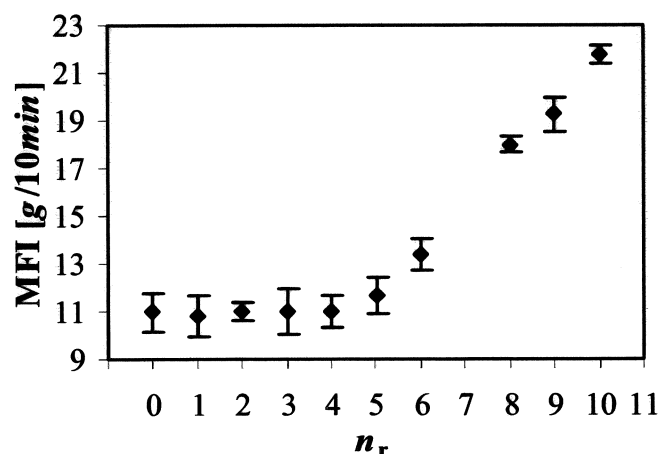


Figura 4.3. Índice de fluidez (MFI) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r).

4. Resultados y discusión

Debido a la relación entre el MFI y el peso molecular medio en peso (\bar{M}_w), el aumento de la fluidez es un síntoma de la disminución de \bar{M}_w . Por el contrario, la relación entre el MFI y el peso molecular medio en número (\bar{M}_n) no es directa. Sin embargo, teniendo en cuenta que la temperatura del fundido durante la inyección es relativamente baja (190°C), y que la escisión de cadenas a bajas temperaturas de procesado sucede en las cadenas de bajo peso molecular [YING-91], es probable que \bar{M}_n también disminuya. La reducción del peso molecular tiene una influencia negativa sobre la densidad de *tie-molecules*, disminuyendo la cantidad de estas.

4.1.3 Conclusiones sobre los mecanismos de degradación

La ausencia de cambios significativos en la estructura química y el aumento del MFI sugieren que la escisión de cadenas, y no la oxidación, es el principal mecanismo de degradación en las condiciones experimentales de reciclaje mecánico realizado en este trabajo.

4.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS TÉRMICO

Se presentan y discuten en este apartado los resultados obtenidos mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Por una parte, se presentan los resultados de la cinética de cristalización isotérmica; asimismo, se muestran los resultados referentes a la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0), la tasa de cristalinidad (X_c) y la temperatura aparente de cristalización (T_{app}).

4.2.1 Cinética de cristalización isotérmica

El análisis del proceso de cristalización es muy importante a la hora de estudiar la relación entre la morfología y las propiedades. La cristalización del PP en molde durante procesos industriales es un proceso dinámico de cinética compleja, lo que dificulta la simulación experimental de dicha cristalización en una medida de DSC. No obstante, cuando el objetivo es obtener información comparativa de la cinética de cristalización, los resultados de los ensayos isotérmicos de DSC permiten sacar conclusiones extrapolables a los casos reales.

Como se ha explicado en el apartado 3.5.2, la cinética de cristalización de los diferentes materiales se analizó en condiciones isotérmicas ($T_c = 128^\circ\text{C}$) entre el 0,1% y el 30% la tasa de cristalización final. En la Fig. 4.4 se presentan las curvas de cristalización isotérmica del polipropileno virgen (PP-R0) y del material más degradado (PP-R10). Estas curvas representan la evolución en el tiempo del flujo de calor de cristalización; además, se indican los intervalos de tiempo en los que sucede dicha cristalización. Como se puede observar, el PP-R0 cristaliza en un intervalo mayor, lo que sugiere que su proceso de cristalización es más lento. Para realizar la caracterización completa de estas diferencias en el proceso de cristalización, a continuación se analizan los mecanismos de nucleación (n) y la cinética de cristalización (k y $t_{1/2}$) de cada uno de los materiales.

4. Resultados y discusión

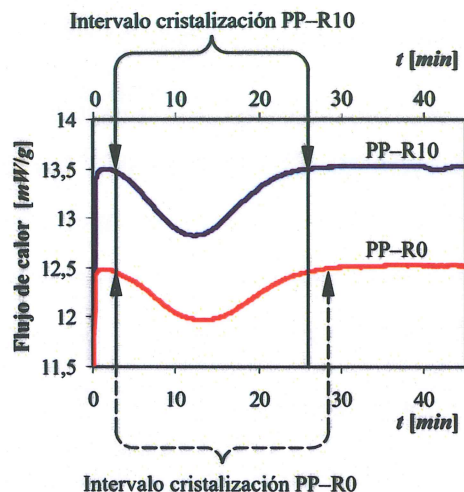


Figura 4.4. Isothermas de cristalización a 128°C del PP-R0 y del PP-R10 en las cuales se han marcado los intervalos de tiempo entre los que sucede la cristalización. La curva de PP-R10 se ha desplazado verticalmente.

En la tabla 4.2 se han recopilado los valores del exponente de Avrami (n), que describe los mecanismos de nucleación, y de la constante cinética (k) para cada uno de los materiales analizados. Como se puede observar los valores de n no son enteros aunque estén dentro del rango más frecuentemente obtenido ($2'3-3'6$) por diferentes investigadores [VARGA-95, VELASCO-96]. Los valores de k muestran una ligera tendencia al alza con el aumento de números de ciclos de reciclaje.

Tabla 4.2. Resultados de los ensayos de cristalización isotérmica. Parámetros de Avrami, exponente (n) y constante cinética (k). Valores medios obtenidos a partir de un mínimo de tres medidas.

Material	n	$k \cdot 10^{-n} [\text{min}^{-n}]$
PP-R0	$2,34 \pm 0,05$	$10,37 \pm 1,18$
PP-R1	$2,46 \pm 0,02$	$9,93 \pm 1,06$
PP-R2	$2,49 \pm 0,05$	$10,33 \pm 0,76$
PP-R3	$2,48 \pm 0,11$	$12,63 \pm 0,34$
PP-R4	$2,46 \pm 0,02$	$12,40 \pm 0,31$
PP-R5	$2,42 \pm 0,02$	$12,34 \pm 0,97$
PP-R6	$2,62 \pm 0,13$	$12,32 \pm 2,06$
PP-R7	$2,69 \pm 0,08$	$13,88 \pm 1,52$
PP-R8	$2,58 \pm 0,05$	$13,57 \pm 0,88$
PP-R9	$2,66 \pm 0,11$	$13,86 \pm 0,74$
PP-R10	$2,53 \pm 0,10$	$13,31 \pm 0,71$

Estos valores no-enteros de n contradicen la teoría, según la cual los valores de esta constante deben de ser enteros. La teoría de Avrami es frecuentemente mal aplicada al análisis de la nucleación cuando se trata de datos experimentales adquiridos por DSC en condiciones de cristalización isotérmica. La razón de este error reside en el hecho de

que el paso del fundido a la estructura esferulítica se asume como un proceso puramente esporádico ($n = 4$) o puramente instantáneo ($n = 3$), lo cual ocurre raramente en la cristalización de los materiales poliméricos [GALESKI-95]. De hecho, existen evidencias que indican que ambos casos pueden suceder cuando la nucleación es heterogénea [SHARPLES-66]. La interpretación de los datos de cristalización isotérmica obtenidos por DSC también presenta otra serie de dificultades [VARGA-95], por ejemplo el hecho de que el tiempo de inducción (t_0) no puede determinarse con precisión, que a bajas T_c la parte inicial de la isoterma de cristalización es adquirida con poca precisión, o que el valor de $X_{t=\infty}$ no puede determinarse con exactitud debido a la cristalización secundaria. Estos errores se traducen en valores de n no-enteros aún y cuando el ajuste lineal de la isoterma de cristalización sea satisfactorio. Los valores no-enteros de n también se asocian al desarrollo simultáneo de varios tipos de estructuras diferentes [BRATCZAK-85]. Debido a la tendencia del PP a cristalizar sobre diferentes sustratos, es posible que ocurra una cristalización epitaxial sobre la superficie de las cápsulas de aluminio del DSC [VELASCO-96] y se produzca una estructura transcristalina. Por lo tanto, la formación simultánea de esferulitas y estructuras transcristalinas durante la cristalización isotérmica justifica también la obtención de valores no-enteros de n .

La Fig. 4.5 muestra la evolución del exponente de Avrami (n) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r) para las muestras cristalizadas a 128°C . Los valores de n son similares para todos los materiales, por lo que se puede suponer que el reciclaje mecánico no influye en el mecanismo de nucleación del PP.

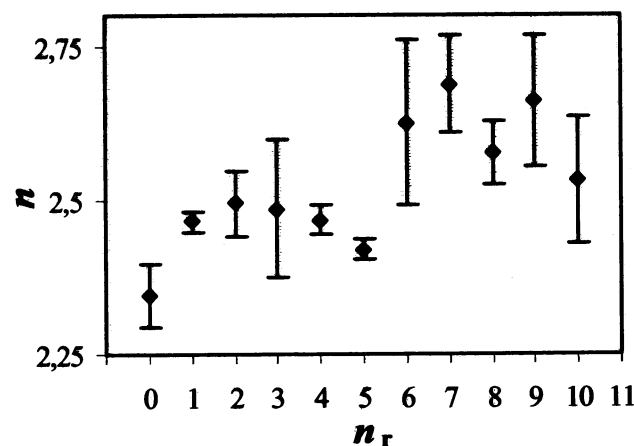


Figura 4.5. Variación del exponente de Avrami (n) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r). Los resultados corresponden a las muestras cristalizadas isotérmicamente a 128°C .

4. Resultados y discusión

La constante cinética (k) depende de las velocidades de los dos procesos básicos de la cristalización (ecuación 3.5); la nucleación y el crecimiento. En condiciones de cristalización isotérmica, la velocidad de crecimiento es constante hasta altos grados de conversión [VARGA-95], por lo que k es representativa de la velocidad de nucleación. El aumento de k con el número de ciclos de reciclaje (Fig. 4.6) es probablemente debido al incremento del número de núcleos activos.

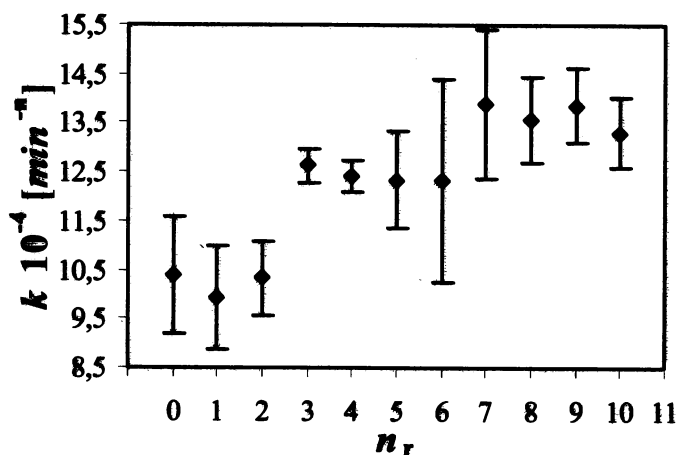


Figura 4.6. Evolución de la constante cinética (k) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r). Los resultados corresponden a las muestras cristalizadas isotérmicamente a 128°C.

A la temperatura de cristalización isotérmica utilizada (128°C) el principal mecanismo de nucleación es el heterogéneo, ya que la sobrefusión es demasiado pequeña para activar la nucleación homogénea [BRATCZAK-85, GALESKI-95]. El aumento del número de núcleos heterogéneos activados con n_r se justifica por dos razones principales; el mayor grado de sobrefusión de los materiales reciclados y la presencia de un mayor número de núcleos heterogéneos. La fuerza motriz para activar los núcleos heterogéneos es el grado de sobrefusión definido como $\Delta T = T_m^0 - T_c$, el cual aumenta con n_r (Fig. 4.7) debido a la mayor T_m^0 de los materiales degradados (apartado 4.2.2). La segunda razón se atribuye al hecho de que, fruto de las diferentes manipulaciones que se realizan (triturar, almacenar, inyectar), cada ciclo de reciclaje introduce impurezas que actúan como núcleos heterogéneos [BRATCZAK-85], los cuales se activan más fácilmente debido a su menor entalpía libre de formación de núcleos de tamaño crítico ΔG^* [GALESKI-95].

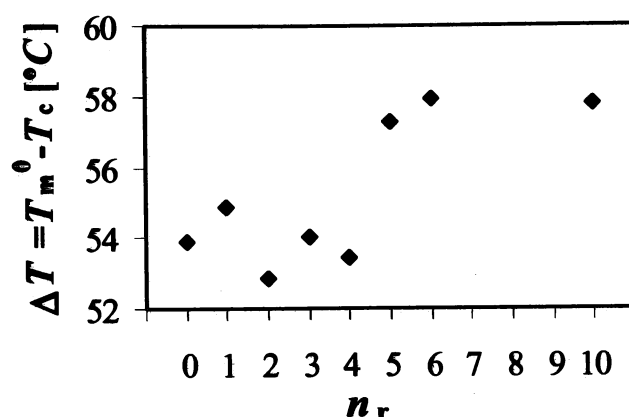


Figura 4.7. Sobrefusión ($\Delta T = T_m^0 - T_c$) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r). La temperatura de cristalización isotérmica (T_c) se mantiene constante a 128°C en todos los casos.

Otro parámetro frecuentemente utilizado para caracterizar la cinética de cristalización de forma global es el tiempo de cristalización al 50% ($t_{1/2}$), ya que la inversa de $t_{1/2}$ es proporcional a la cinética de cristalización (\dot{x}). Los valores de $t_{1/2}$ calculados a partir de las isoterma de cristalización ($T_c = 128^\circ\text{C}$) para cada uno de los materiales se muestran en la Tabla 4.3, y la representación gráfica de estos resultados en la Fig. 4.8. En ambas representaciones se aprecia la disminución de este parámetro con el aumento del número de ciclos de reciclaje.

Tabla 4.3. Tiempos de cristalización al 50% ($t_{1/2}$) para $T_c = 128^\circ\text{C}$. Valores medios obtenidos a partir de un mínimo de tres medidas.

Material	$t_{1/2}$ [min]
PP-R0	$16,42 \pm 0,71$
PP-R1	$16,32 \pm 0,81$
PP-R2	$14,10 \pm 0,70$
PP-R3	$11,47 \pm 0,51$
PP-R4	$11,19 \pm 0,24$
PP-R5	$11,29 \pm 0,83$
PP-R6	$11,31 \pm 1,16$
PP-R7	$10,37 \pm 1,06$
PP-R8	$10,55 \pm 0,28$
PP-R9	$10,35 \pm 1,06$
PP-R10	$10,47 \pm 0,42$

La disminución de $t_{1/2}$ indica que la cinética de cristalización global \dot{x} , es decir la suma de la velocidad de nucleación y de la velocidad de crecimiento, se acelera con n_r . El origen de este aumento de \dot{x} se justifica por la mayor velocidad de nucleación debido al mayor grado de sobrefusión ΔT comentado anteriormente. En lo que a la velocidad de

4. Resultados y discusión

crecimiento se refiere, el menor peso molecular de los materiales reciclados aumenta la movilidad de las macromoléculas, permitiendo una cristalización más rápida. Este aumento de $\dot{\chi}$ con la disminución del peso molecular es un fenómeno ampliamente confirmado por varias investigaciones [SHARPLES-66, TIGANIS-96].

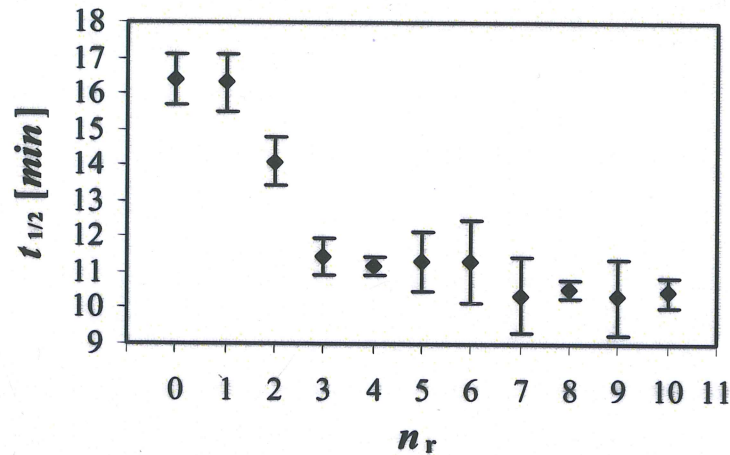


Figura 4.8. Evolución del tiempo de cristalización al 50% ($t_{1/2}$) con el número de ciclos de reciclaje (n_r). La temperatura de cristalización isotérmica (T_c) se mantiene constante a 128°C en todos los casos.

4.2.2 Temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0)

Tras cada proceso de cristalización isotérmica las muestras se fundieron para determinar la temperatura de fusión (T_m). A partir de la relación T_m vs. T_c se calcularon las temperaturas de fusión en equilibrio (T_m^0) como se explica en el apartado 3.5.3. Las curvas de calentamiento mostraron siempre un solo pico endotérmico cercano a 164°C (Fig. 4.9), lo que significa que la estructura cristalina de todas las muestras es la forma α -PP [VARGA-95].

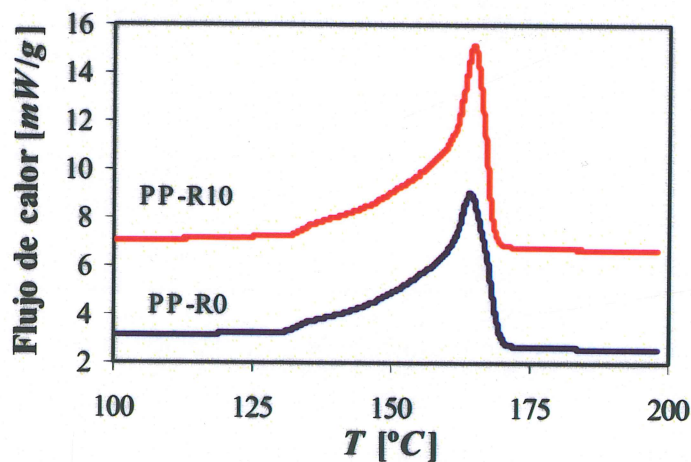


Figura 4.9. Curva DSC de fusión del PP-R0 y del PP-R10; la curva PP-R10 está desplazada verticalmente. El resto de materiales también presentan un solo pico cercano a 164°C.

Al contrario que en los materiales de bajo peso molecular que funden a una temperatura concreta, en los polímeros semicristalinos de alto peso molecular, como el PP, la fusión ocurre en un amplio rango de temperaturas como resultado de la distribución de tamaños cristalinos que se originan durante la cristalización. La cristalización de los polímeros a menudo sucede en condiciones de no-equilibrio ($T_c \neq T_m^0$) bajo fuertes grados de sobrefusión. El nivel de perfección de las estructuras cristalinas es menor (menor tasa de cristalinidad, cristales de menor tamaño, etc.) cuanto más lejos se produzca la cristalización de las condiciones de equilibrio, lo que se traduce en una menor estabilidad dimensional [SHARPLES-66, VARGA-95] y en temperaturas de fusión más bajas. Por lo tanto, la cristalización en condiciones de no-equilibrio genera una colonia de estructuras cristalinas con una distribución de tamaños; los cristales de menor tamaño funden a bajas temperaturas, mientras que los más grandes lo hacen a altas temperaturas.

La temperatura de fusión experimental (T_m) no es una magnitud característica del material, ya que también depende de factores externos. La alternativa es calcular la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) mediante el método de Hoffman-Weeks (apartado 3.5.3). Los valores de T_m^0 y el factor de proporcionalidad γ se presentan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) y factor de proporcionalidad (γ) calculados mediante el método de Hoffmas-Weeks.

Material	T_m^0 [°C]	γ
PP-R0	181,86	2,77
PP-R1	182,83	2,70
PP-R2	180,86	2,88
PP-R3	182,04	2,66
PP-R4	181,46	2,60
PP-R5	185,28	2,43
PP-R6	185,90	2,45
PP-R10	185,76	2,47

La evolución de T_m^0 en función de n_r se representa en la Fig. 4.10. El valor de T_m^0 se mantiene prácticamente constante en los primeros cuatro ciclos. En un segundo nivel se encuentran los valores de PP-R5, PP-R6 y PP-R10 que poseen una T_m^0 también constante pero superior. Estos valores son muy próximos al valor más probable de T_m^0 (186,7°C) propuesto por [BU-88].

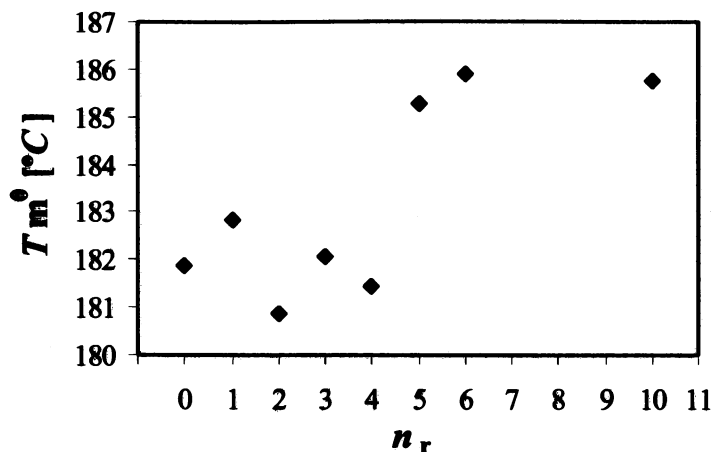


Figure 4.10. Temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r).

El segundo parámetro que se puede calcular al aplicar la teoría de Hoffman-Weeks es el factor de proporcionalidad (γ), representado en la Fig. 4.11 en función del número de ciclos de reciclaje. El valor del factor de proporcionalidad para el PP-R2 rompe la tendencia descendente de los demás resultados en ese intervalo, pero la desviación no es significativa y la tendencia se puede deducir del conjunto de resultados, según la cual los materiales reciclados poseen una menor γ . Es decir, el reciclaje aumenta el tamaño de los cristales. No obstante, este aumento parece llegar a su máximo y estabilizarse en este valor a partir de PP-R5, lo que coincide con la evolución de T_m^0 . La reducción del peso molecular, deducida mediante el MFI, incrementa la movilidad y la capacidad de doblarse de las macromoléculas [GAHLEITNER-96], lo que se traduce en lamelas de mayor espesor, y consecuentemente un menor γ .

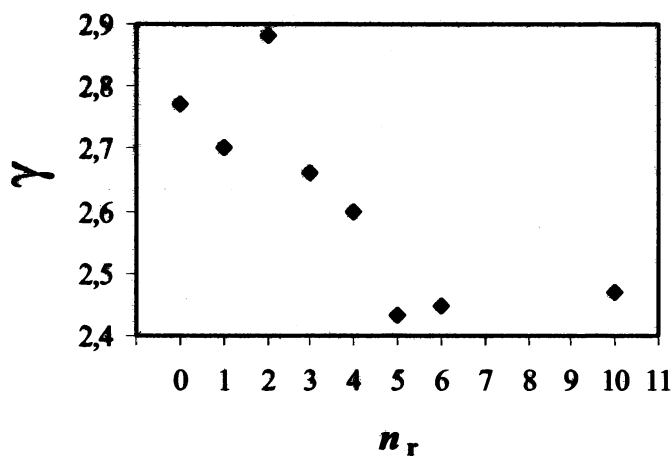


Figure 4.11. Factor de proporcionalidad (γ) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r).

4.2.3 Fusión y cristalización dinámica

Los ensayos dinámicos de fusión y cristalización permitieron calcular la tasa de cristalinidad (X_c) y la temperatura aparente de cristalización (T_{app}), cuyos valores se presentan en la Tabla 4.5. Los resultados que faltan, X_c del PP-R4 y PP-R10 y T_{app} del PP-R9, no se pudieron obtener debido a la mala calidad de las curvas calorimétricas. La falta de estos datos no impide la interpretación de la tendencia de ambos parámetros.

Tabla 4.5. Tasa de cristalinidad (X_c) y temperatura aparente de cristalización (T_{app}).

Material	X_c [%]	T_{app} [°C]
PP-R0	44,48	107,13 ± 0,01
PP-R1	44,61	108,25 ± 0,21
PP-R2	45,12	108,73 ± 0,21
PP-R3	46,81	109,61 ± 0,21
PP-R4	—	109,71 ± 0,21
PP-R5	47,44	109,97 ± 0,16
PP-R6	48,47	110,29 ± 0,10
PP-R8	48,42	110,46 ± 0,22
PP-R9	48,33	—
PP-R10	—	110,82 ± 0,06

A fin de que los resultados relativos a la tasa de cristalización (X_c) puedan ser comparados entre sí, X_c se calculó para muestras con una misma historia térmica que consistió en la cristalización isotérmica a 128°C partiendo de un fundido a 230°C. Como puede observarse en la Fig. 4.12, X_c aumenta con el número de ciclos de reciclaje. Debido a la reducción del peso molecular el número de finales de cadena por unidad de volumen aumenta y el de puntos de enmarañamiento disminuye [RUBIN-72], lo que se traduce en una mayor movilidad molecular y la formación de más zonas ordenadas que son las responsables del aumento de X_c .

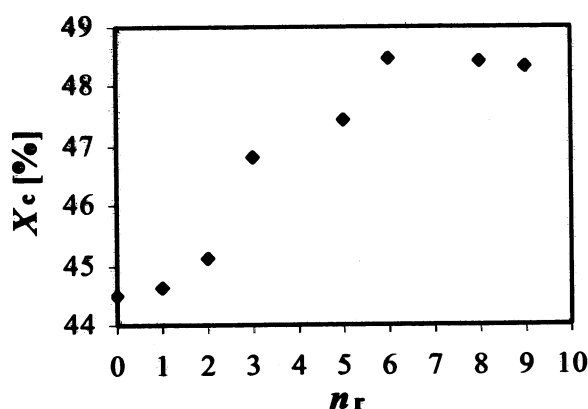


Figura 4.12. Evolución de la tasa de cristalinidad (X_c) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r). Todas las muestras tienen la misma historia térmica que consiste en la cristalización isotérmica a 128°C a partir del fundido.

4. Resultados y discusión

En este trabajo el estudio de la cristalización dinámica se ha limitado a la determinación de la temperatura aparente de cristalización (T_{app}). Los resultados de la Fig. 4.13 muestran que T_{app} aumenta ligeramente con el número de ciclos de reciclaje. Como se ha comentado anteriormente para la cristalización isotérmica, fruto de las diferentes manipulaciones que se realizan (triturar, almacenar, inyectar), el reciclaje introduce impurezas que actúan como núcleos heterogéneos que reducen la energía libre de formación de núcleos de tamaño crítico (ΔG^*). Esto provoca que la formación de núcleos estables suceda a menores grados de sobrefusión, o lo que es lo mismo, que la cristalización comience a una temperatura superior [GALESKI-95].

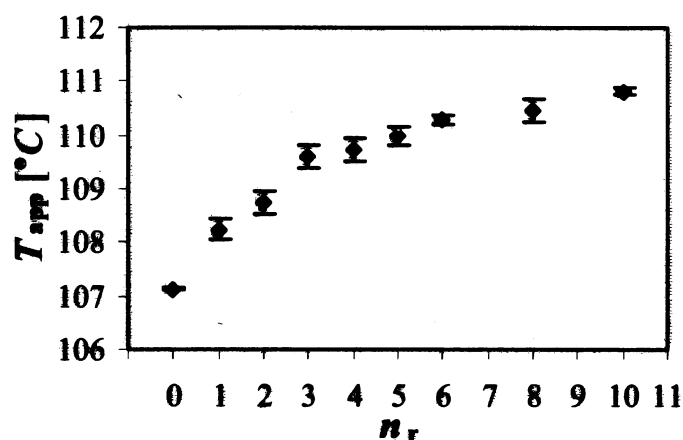


Figura 4.13. Evolución de la temperatura aparente de cristalización (T_{app}) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r).

4.2.4 Conclusiones del análisis térmico

Como consecuencia de la reducción del peso molecular con los sucesivos ciclos de reciclaje, la movilidad y la capacidad para doblarse de las moléculas aumentan. Esto influye en el proceso de cristalización de los materiales, y consecuentemente en su estructura cristalina y su posterior comportamiento de fusión. En lo que a la cristalización se refiere, los resultados de los análisis isotérmicos revelan que la cinética de cristalización es más rápida cuanto mayor es el número de ciclos de reciclaje. Esta aceleración se atribuye; I) a la velocidad de nucleación más rápida justificada por el mayor número de núcleos heterogéneos activos presentes en los materiales reciclados, y II) al aumento de la velocidad de crecimiento debida a la mayor movilidad de las moléculas degradadas. Esta cinética de cristalización más rápida permite la formación de cristales de mayor espesor, y tasas de cristalinidad superiores cuanto mayor es el

número de ciclos de reciclaje. Por último, se ha demostrado que el reciclaje aumenta la temperatura de fusión en equilibrio.

4.3 ESTRUCTURA SUPERMOLECULAR

El interés de caracterizar la estructura supermolecular reside en aportar información válida para la explicación del comportamiento a fractura que se analizará posteriormente en el apartado 4.5. En dicho apartado se analizan los materiales que van desde PP-R1 hasta PP-R6, por lo que en el presente estudio se analizan el material menos degradado (PP-R1) y el que más ciclos de reciclaje ha soportado (PP-R6) a fin de determinar las tendencias.

4.3.1 Tipo y diámetro medio de esferulita

En la Fig. 4.14 se muestra la estructura supermolecular del PP-R1, no se presentan las fotos del PP-R6 ya que éste presenta las mismas características morfológicas. Como se puede observar, aunque haya algunas zonas que no han sido atacadas, las esferulitas consisten en un agregado de lamelas posicionadas radialmente que parten de un núcleo, característica ésta de las esferulitas de tipo- α [TJONG-96b].

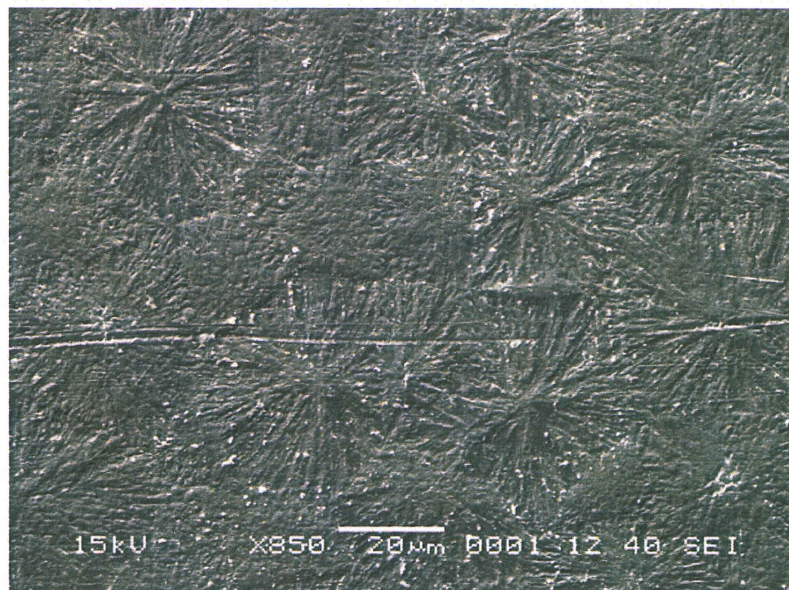


Figura 4.14. Estructura esferulítica de tipo- α del PP-R1. El PP-R6 presenta el mismo tipo de esferulitas.

El reciclaje ejerce dos efectos antagónicos sobre el tamaño esferulítico; por una parte, introduce impurezas que, al actuar como núcleos heterogéneos, aumentan el número de núcleos activos y reducen el tamaño esferulítico. El efecto contrario, el aumento del tamaño esferulítico, se debe a la destrucción de núcleos, sobre todo de autonucleación, como consecuencia de las elevadas temperaturas y esfuerzos de cizalladura a los que se

ven sometidos durante el moldeo por inyección [BRATCZAK-85, GAHLEITNER-96]. El diámetro esferulítico medio del PP-R1 es ligeramente superior al del PP-R6 (Tabla 4.6) por lo que parece que, para las condiciones del proceso de reciclaje definidas en esta tesis, el efecto de los núcleos foráneos introducidos en forma de impurezas durante el ciclo de reciclaje predomina sobre la destrucción termo-mecánica de núcleos. Esta disminución del tamaño esferulítico concuerda con los resultados calorimétricos expuestos en el apartado 4.2.1, en los que el PP-R6 mostraba una mayor constante cinética (k en la Tabla 4.6), lo que implica una velocidad de nucleación superior, y consecuentemente un tamaño esferulítico menor.

Además del mayor número de núcleos heterogéneos comentado anteriormente, otro factor que hace disminuir el tamaño esferulítico es el aumento del grado de sobrefusión ($\Delta T = T_m^0 - T_{app}$), ya que la barrera termodinámica de nucleación es proporcional a ΔT^2 [SHARPLES-66, VARGA-92]. En el caso del PP-R1 y PP-R6 el grado de sobrefusión al que se someten durante la cristalización en el molde es similar (Tabla 4.6). El PP-R6 tiene una temperatura de fusión en equilibrio superior (T_m^0), pero también es mayor su temperatura aparente de cristalización (T_{app}), resultando una sobrefusión muy similar a la del PP-R1.

Tabla 4.6. Diámetro medio esferulítico (ϕ), constante cinética (k) y grado de sobrefusión dinámico (ΔT) del PP-R1 y el PP-R6.

Material	ϕ [μm]	k 10^{-n} [min^{-n}]*	$\Delta T = T_m^0 - T_{app}$ [$^{\circ}C$] **
PP-R1	72 ± 11	$9,93 \pm 1,06$	$0,99 \pm 0,01$
PP-R6	46 ± 6	$12,32 \pm 2,06$	$1,01 \pm 0,01$

* Datos recopilados del apartado 4.2.1.

** Datos recopilados del apartado 4.2.1 y 4.2.3

Otro de los parámetros de la estructura supermolecular que debe analizarse es la unión entre las esferulitas, ya que el nivel de conexión inter-esferulítico juega un papel fundamental en el comportamiento a fractura del PP [GRECO-86, GRECO-88, IBHADON-98]. La Fig. 4.15 muestra la frontera entre dos esferulitas de PP-R1, la apariencia de las fronteras es similar en todas las zonas de las muestras y también en el PP-R6. Como se puede observar en dicha figura la conexión inter-esferulítica es buena, ya que se observa una interpenetración de la estructura lamelar de ambas esferulitas (gran cantidad de *tie-molecules* que conectan las esferulitas), y además no se aprecian grandes huecos en las fronteras.

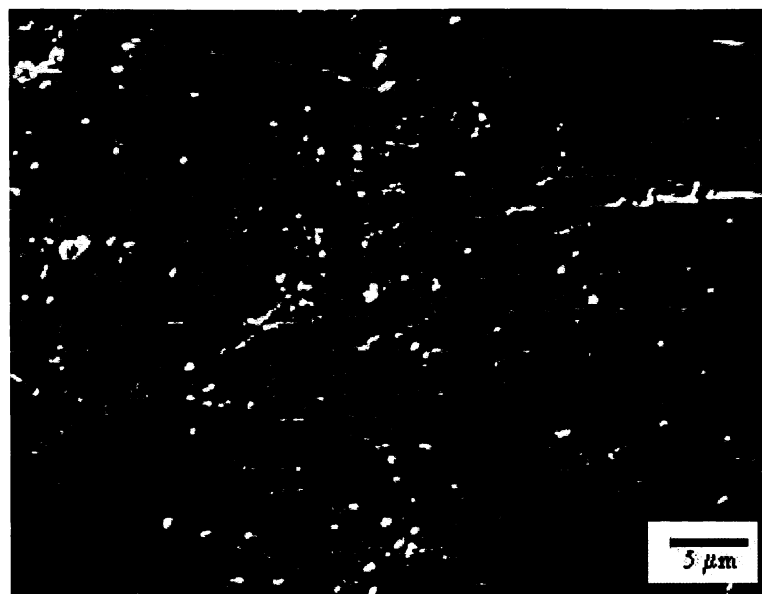


Figura 4.15. Detalle de la frontera entre esferulitas del PP-R1, el nivel de conexión inter-esferulítico es similar en todas las zonas de las muestras y todos los PP estudiados.

4.3.2 Conclusión del estudio de la estructura esferulítica

La aplicación de sucesivos ciclos de reciclaje no varía la estructura de las esferulitas, que es siempre de tipo α -PP, pero reduce el diámetro esferulítico. Este fenómeno es debido a que el número de núcleos heterogéneos introducidos en forma de impurezas es mayor que el número de núcleos destruidos por las altas temperaturas y esfuerzos de cizalladura inherentes al proceso de moldeo por inyección. Por otra parte la conexión entre esferulitas es buena, ya que se observa una interpenetración de la estructura lamelar y además no se aprecian grandes huecos en las fronteras.

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos mediante ensayos de tracción de los materiales investigados. Las condiciones de ensayo y los cálculos de los parámetros se describen en el apartado 3.6.1.

4.4.1 Comportamiento a tracción

Todos los materiales ensayados presentan un mismo patrón de curva de tracción, la cual se muestra en la Fig. 4.17 y está compuesta por las siguientes zonas:

- I) En la zona inicial el PP se comporta de forma elástica, y la pendiente de esta zona representa el módulo de elasticidad.
- II) A partir de un cierto nivel de carga la zona calibrada comienza a emblanquecer. Para el caso del PP el emblanquecimiento por tensión es consecuencia del *crazing* [LIU-97, TJONG-96b], ya que el índice de refracción de las *crazes* es inferior al del PP macizo [KINLOCH-83]. La deformación por *crazing* comienza a niveles de carga equivalentes a la mitad de la tensión de fluencia, es decir en la zona lineal, pero la presencia de dichas *crazes* no hace variar la pendiente de la curva tensión-deformación porque el volumen inicial de material deformado por *crazing* es muy pequeño [BROWN-86, NARISAWA-87, YOUNG-91]. El *crazing* es un mecanismo de deformación típico de los polímeros vítreos, pero es frecuente denominar *crazing* a la deformación inestable localizada que se acompaña simultáneamente por mecanismos de cavitación y fibrilación [KAUSCH-01]. Además, los mecanismos de formación de las fibrilas y su estructura molecular son diferentes en ambos tipos de polímeros [FRIEDRICH-83]. La observación *in situ* [ABOULFARAJ-95] en microscopía electrónica de barrido de la deformación del PP de tipo α sometido a una carga uniaxial de tracción ha demostrado que el proceso de deformación implica la formación de cavidades en las fases iniciales de la deformación. A niveles de deformación más elevados la pendiente va disminuyendo hasta que la tensión llega a un valor máximo, denominado tensión de fluencia.
- III) Una vez superado este máximo la deformación se concentra en una sección y se genera un cuello, que se propaga a lo largo de la probeta. En el proceso de

propagación del cuello, la estructura esferulítica inicial orientada aleatoriamente se convierte en una estructura fibrilar fuertemente orientada.

- IV) El PP presenta frecuentemente una caída de tensión repentina tras el punto de fluencia. Esta caída es debida a la deformación mediante giros y translaciones de las lamelas, a la destrucción de las conexiones entre las lamelas y a su rotura catastrófica, resultando en una estructura únicamente conectada por las moléculas entrecruzadas orientadas de forma paralela a la dirección de aplicación de la carga [NITTA-99]. No obstante en las condiciones experimentales del presente proyecto esta caída de la tensión es muy lenta, lo que probablemente sea una consecuencia de la presencia de *crazes* [TJONG-96b]. La estructura fibrilar de las *crazes* es capaz de soportar niveles de tensión y deformación importantes, lo que unido a la disipación de energía asociada a esta deformación, ralentiza la caída de la tensión.
- V) Una vez que se sobrepasa una deformación crítica la estructura acaba rompiéndose.

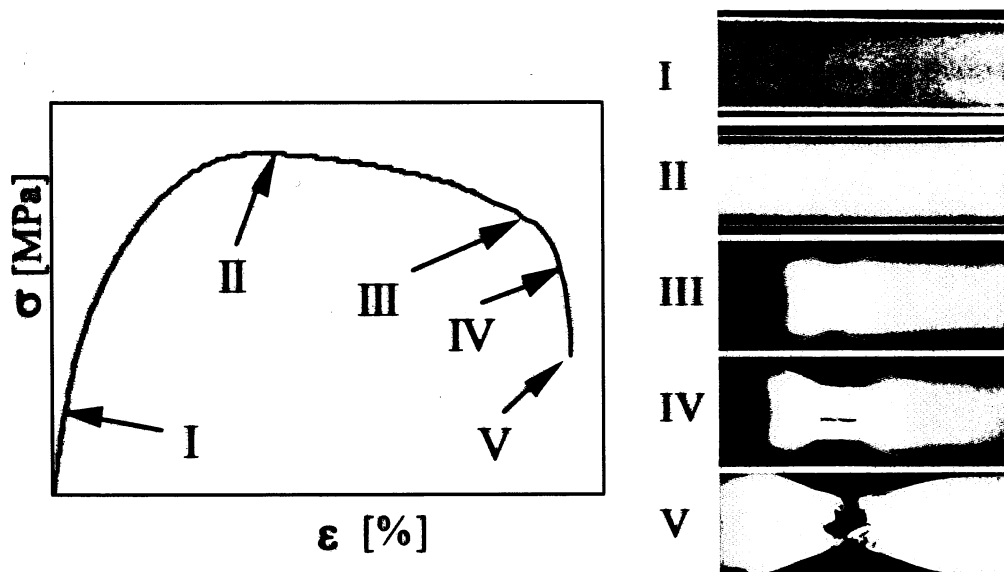


Figura 4.17. Curva típica de tracción para los materiales estudiados en la que se representan los diferentes mecanismos de deformación; elástica (I), emblanquecimiento por *crazing* (II), formación del cuello (III), propagación acompañada de fibrilación (IV) y rotura (V).

Como se ha descrito en el apartado 2.3.4, las condiciones de llenado de la cavidad y las velocidades de solidificación varían a lo largo de la sección de las piezas inyectadas, lo que induce una estructura piel-núcleo con morfologías diferenciadas en cada una de las

zonas. La Fig. 4.18 muestra la superficie de rotura de una probeta de tracción del PP-R1 que es representativa del resto de materiales. Como se puede observar, la deformación a rotura de la piel es casi nula, mientras que el núcleo rompe tras sufrir una deformación importante. La explicación a esta diferencia de comportamiento se basa en el hecho de que la estructura de la piel está fuertemente orientada y rompe justo después de superar el punto de fluencia, mientras que el núcleo menos orientado desarrolla mayores deformaciones antes de romper [FUJIYAMA-98].

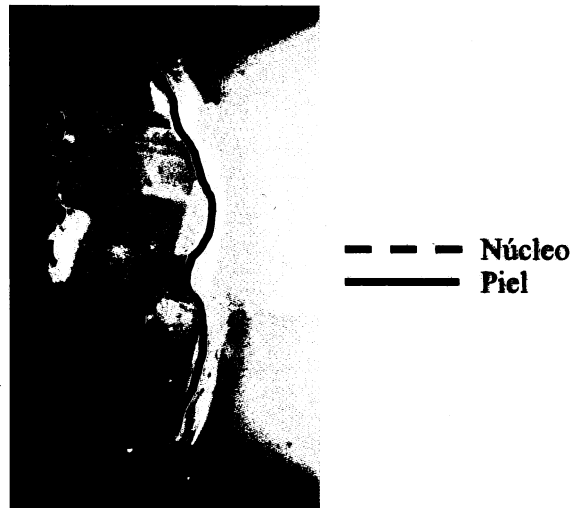


Figura 4.18. Detalle de la rotura de una probeta de tracción en la que se indican la superficie de rotura de la piel (—) y del núcleo (---).

4.4.2 Módulo de elasticidad, tensión de fluencia y deformación a rotura

Los valores del módulo de elasticidad (E) y de la tensión de fluencia (σ_y) obtenidos mediante ensayos de tracción a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 50 mm/min para cada PP se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Valores del módulo de elasticidad (E) de la tensión de fluencia (σ_y) obtenidos mediante ensayos de tracción a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 50 mm/min. Valores medios calculados a partir de un mínimo de cinco medidas.

Material	E [MPa]	σ_y [MPa]
PP-R1	1704 ± 39	34,7 ± 0,2
PP-R2	1769 ± 65	34,8 ± 0,1
PP-R3	1808 ± 34	35,2 ± 0,2
PP-R5	1938 ± 72	36,1 ± 0,2
PP-R6	1993 ± 49	36,3 ± 0,2
PP-R8	2041 ± 77	36,4 ± 0,8
PP-R9	1999 ± 60	36,2 ± 0,1

4. Resultados y discusión

Las representaciones gráficas del módulo de elasticidad (E) y la tensión de fluencia (σ_y) frente al número de ciclos de reciclaje (n_r), Fig. 4.19.a y 4.19.b respectivamente, nos muestra que ambas propiedades tienden a aumentar con n_r .

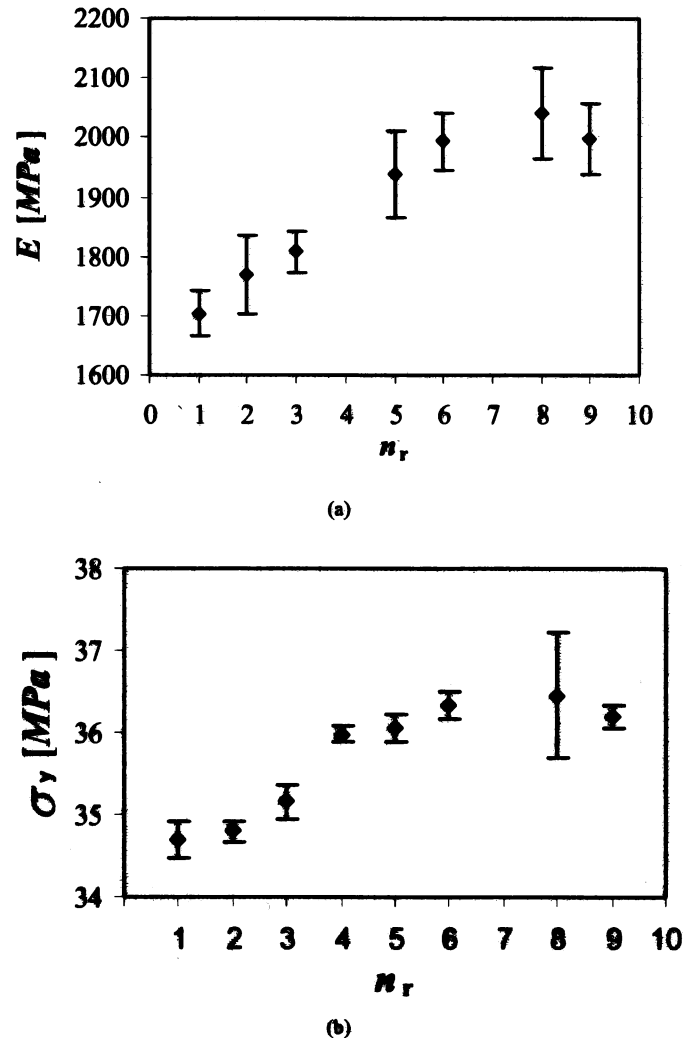


Figure 4.19. Evolución del módulo de elasticidad (E) y de la tensión de fluencia (σ_y) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r), figuras (a) y (b) respectivamente.

El aumento de E y σ_y con n_r se asocia a la mayor tasa de cristalinidad de los materiales reciclados (Fig. 4.20). Los materiales semicristalinos se comportan como los materiales compuestos, y el módulo medido experimentalmente es la resultante de la combinación del módulo de la fase cristalina y la de la fase amorfa [YOUNG-91]. Cuando el polímero semicristalino se encuentra entre la temperatura de transición vítrea de su fase amorfa y la temperatura de fusión de su fase cristalina, es decir en un estado semicristalino flexible, el módulo del material depende de la tasa de cristalinidad

[KINLOCH-83, YOUNG-91]. La rigidez del plástico depende de la capacidad de rotación de los segmentos moleculares [RUBIN-72], y la presencia de la fase cristalina dificulta este tipo de rotaciones, aumentando la rigidez del material. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (20-25°C), superior a la temperatura de transición vítrea del PP [LAPIQUE-00], por lo que su fase amorfa se comporta de forma viscosa y su aportación a la rigidez es muy pequeña. La dependencia de σ_y con la tasa de cristalinidad se justifica de la misma forma que con el módulo de elasticidad [BROWN-86].

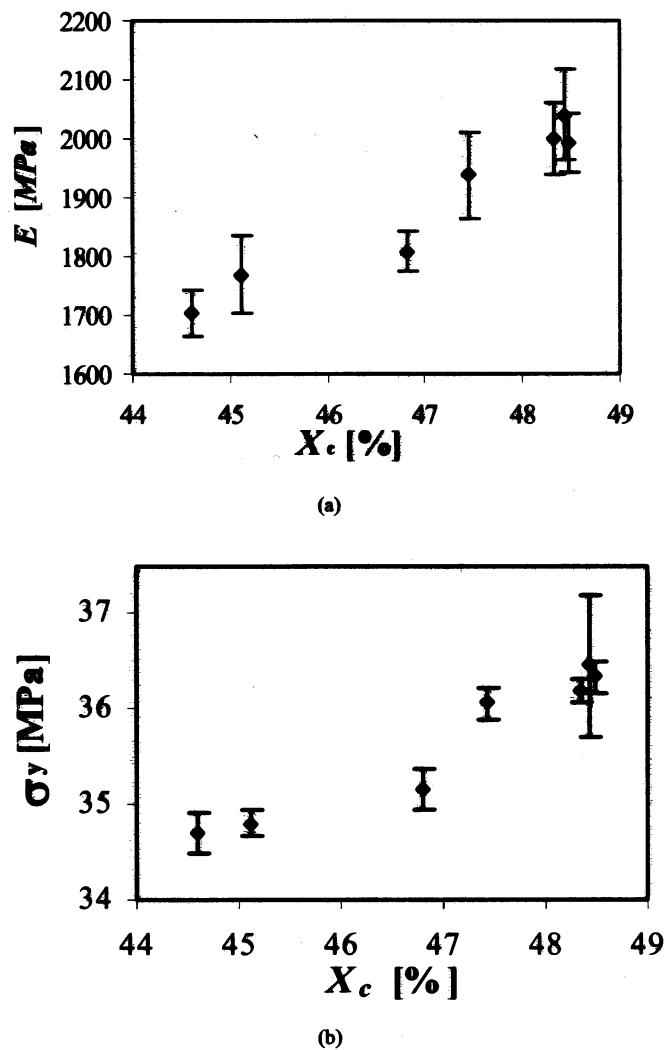


Figura 4.20. Evolución del módulo de elasticidad (E) y de la tensión de fluencia (σ_y) en función de la tasa de cristalinidad (X_c), figuras (a) y (b) respectivamente.

Los resultados de la deformación a rotura (a_b) se recopilan en la Tabla 4.8.

4. Resultados y discusión

Tabla 4.8. Valores de la deformación a rotura (ϵ_b) obtenidos mediante ensayos de tracción a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 50 mm/min. Valores medios calculados a partir de un mínimo de cinco medidas.

Material	ϵ_b [%]
PP-R1	66,37 \pm 5,38
PP-R2	63,49 \pm 4,42
PP-R3	62,04 \pm 5,57
PP-R4	62,57 \pm 2,63
PP-R5	57,77 \pm 2,60
PP-R6	51,55 \pm 2,20
PP-R7	50,33 \pm 2,57
PP-R8	44,73 \pm 3,46
PP-R9	45,41 \pm 3,12

La representación gráfica de estos resultados, ϵ_b vs. n_r , se muestra en la Fig. 4.21. La deformación a rotura es prácticamente constante en los primeros cuatro ciclos de reciclaje, a partir del cual comienza a mostrar una tendencia descendente. Esta disminución de ϵ_b se asocia con dos parámetros, la tasa de cristalinidad y el peso molecular.

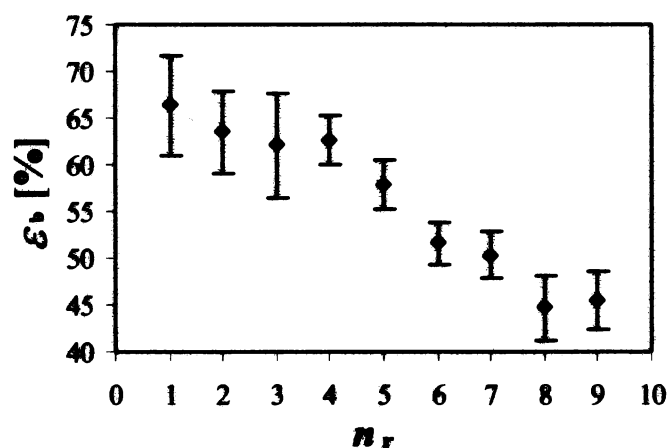


Figure 4.21. Deformación a rotura (ϵ_b) en función del número de ciclos de reciclaje (n_r).

Cuando un polímero semicristalino es deformado a temperaturas superiores a su temperatura de transición vítrea, las moléculas en la fase amorfa tienden a deslizarse unas con respecto a las otras y a desenmarañarse. Sin embargo, si este deslizamiento relativo es impedido, las moléculas se rompen a pequeños niveles de deformación. La fase cristalina actúa como puntos de anclaje que evitan el deslizamiento, por lo que la capacidad de deformarse del polímero (ϵ_b) es menor cuanto mayor es el número de puntos de anclaje (mayor tasa de cristalinidad) [KINLOCH-83, OUEDERNI-95]. Esta dependencia queda reflejada en la Fig. 4.22, en la que se muestra la deformación a

rotura (ϵ_b) en función de la tasa de cristalinidad (X_c), y donde se puede observar la disminución de ϵ_b como consecuencia del aumento de X_c .

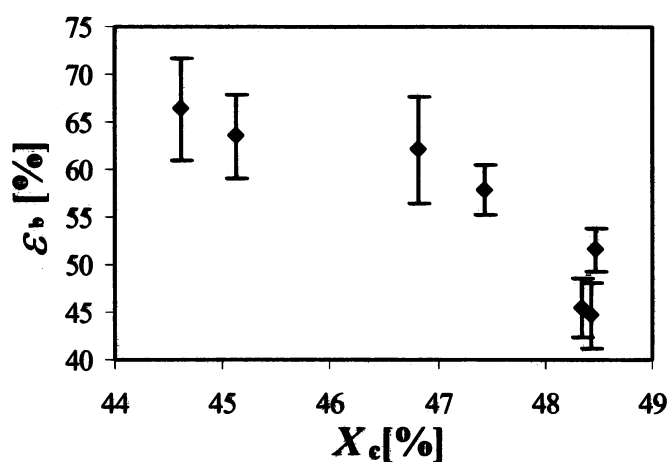


Figura 4.22. Relación entre la deformación a rotura (ϵ_b) y la tasa de cristalinidad (X_c).

En segundo lugar, la reducción del peso molecular con n_r también tiene un efecto negativo sobre ϵ_b (Fig. 4.23). Un menor peso molecular implica que para un mismo volumen de material existen más finales de cadena, resultando una estructura menos conectada, y consecuentemente, la deformación que pueden soportar es menor que las moléculas de mayor peso molecular. Además, cuanto más cortas son las moléculas menor es la cantidad de pliegues y enlaces C-C a estirar [RUBIN-72], reduciéndose la tasa de deformación que pueden soportar las moléculas.

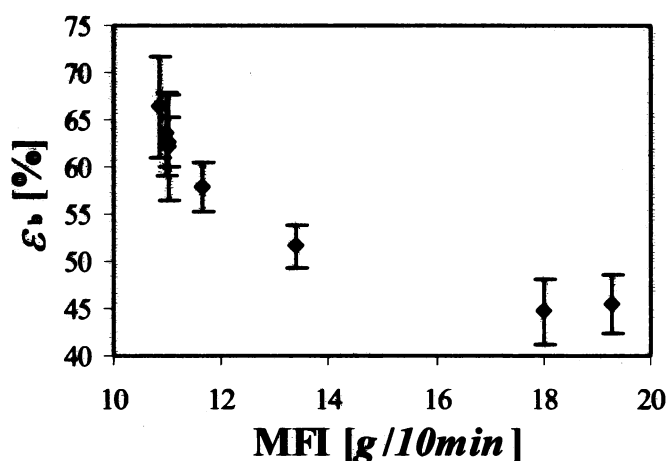


Figure 4.23. Deformación a rotura (ϵ_b) en función del índice de fluidez (MFI).

4. Resultados y discusión

Tanto la deformación en el punto de fluencia como la tensión de rotura se mantienen constantes durante todos los ciclos de reciclaje, $9 \pm 0.4\%$ y $22.6 \pm 1.6 \text{ MPa}$ respectivamente.

4.4.3 Conclusiones del comportamiento mecánico

El módulo de elasticidad y la tensión de fluencia aumentan con el número de ciclos de reciclaje, mientras que la deformación a rotura disminuye. El aumento de E y σ_y se asocia a la mayor tasa de cristalinidad de los materiales reciclados, y la reducción de ϵ_b es una consecuencia directa del menor peso molecular de los materiales reciclados, así como de su mayor tasa de cristalinidad.

4.5 CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A FRACTURA

En este apartado se presentan y discuten los resultados relativos al comportamiento a la fractura. El estudio se ha efectuado mediante ensayos de impacto instrumentado sobre probetas de geometría SENB. Se han aplicado las relaciones y los criterios que establece la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM) para determinar los parámetros característicos de cada uno de los materiales investigados. La interpretación de estos valores de la LEFM se ha basado en el estudio fractográfico, en el que se determinan los micromecanismos de deformación y fractura. Los resultados se han limitado a los materiales que van desde el PP-R1 hasta el PP-R6, ya que para este número de ciclos las diferencias de los parámetros de la Mecánica de la Fractura entre el material más degradado y el menos castigado son detectables experimentalmente, y las conclusiones de estos resultados son suficientes para determinar la tendencia del comportamiento a la fractura.

4.5.1 Curvas de impacto: Requisitos experimentales

En la Fig. 4.24 se muestra una curva experimental de impacto (F, t) representativa que es común a todos los materiales investigados. Las probetas se rompieron de forma frágil a pequeños desplazamientos, es decir, mediante la propagación inestable de la fisura al alcanzar el punto de carga máxima. De cada curva se han obtenido la fuerza máxima (F_{max}) y la energía (U_c) consumida por la probeta en el instante de la fractura, que son los datos necesarios para calcular la tenacidad de fractura K_{Ic} (ecuación (3.15)) y la energía de fractura G_{Ic} (ecuación (3.17)).

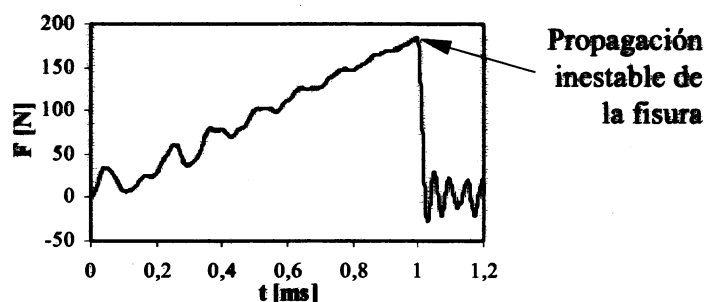


Figura 4.24. Curva experimental de impacto $F-t$ típica de todos los materiales investigados.

Como se puede observar, las curvas (F, t) presentan una oscilación de carga que se asocia fundamentalmente a los efectos dinámicos provenientes de la alta rigidez de

4. Resultados y discusión

contacto de la interfase entre el impactor y la probeta, lo que provoca que ésta vibre, pudiendo darse el caso de que la probeta pierda el contacto con los apoyos y el impactor [KALTHOFF-87]. Estas oscilaciones deben cumplir los requisitos expuesto en el apartado 3.7.1, ya que de lo contrario no se cumplen las condiciones cuasiestáticas y se inducen errores de cálculo al aplicar las ecuaciones (3.10), (3.11) y (3.12). El análisis de las curvas $F-t$ muestra que en todos los casos el tiempo de fractura t_c es superior al periodo inercial τ (ecuación (3.20)), la fuerza de inercia F_1 es inferior a la fuerza máxima F_{max} (ecuación (3.21)), y la pérdida de linealidad es inferior al 10%, por lo que puede considerarse que el impacto es un caso cuasiestático.

La posibilidad de cometer errores al determinar la fuerza máxima (F_{max}) es pequeña, ya que los efectos dinámicos se atenúan antes de llegar al punto de carga máxima y la lectura del valor es precisa. Por el contrario, los efectos dinámicos pueden causar errores considerables en el cálculo de la energía de fractura (U_c) debido a que este valor se obtiene a partir de la integración de la curva experimental $F-t$. A fin de eliminar el efecto dinámico se ha supuesto que la curva experimental se puede describir por una función compuesta de una contribución estática y otra dinámica (Fig. 4.25).

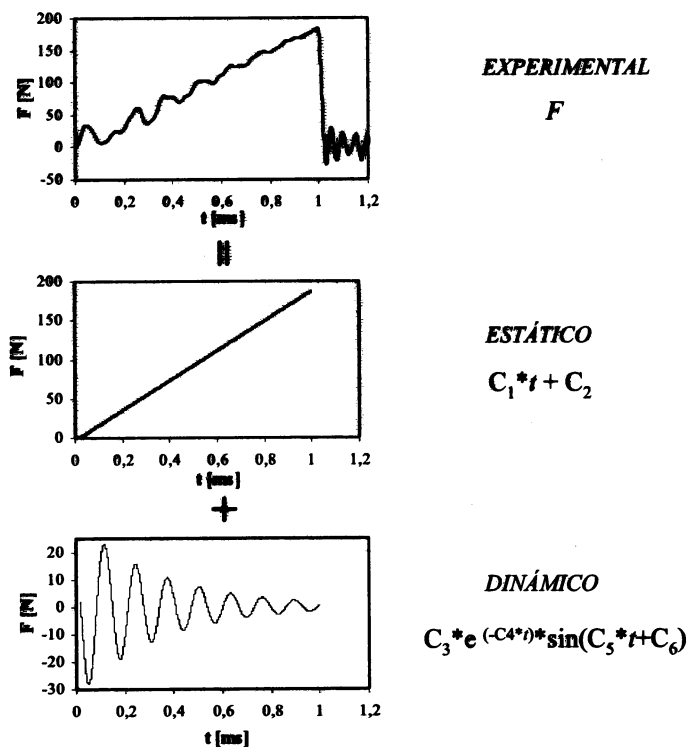


Figura 4.25. Curva experimental de impacto $F-t$ modelizada por una función compuesta por una contribución estática y otra dinámica.

Se han analizado dos modelos para describir la contribución estática; una variante lineal y otra no-lineal definida por una función exponencial. Debido a la pequeña desviación entre la función lineal y la exponencial mostrada por los resultados, se ha seleccionado el modelo estático lineal por su mayor sencillez. A fin de comprobar la bondad de los resultados obtenidos mediante la descomposición de la curva experimental en una parte estática y otra dinámica, se ha realizado el cálculo de G_{Ic} directamente de la curva experimental, y se compara con el valor obtenido a partir de la función estática para el PP-R1 (Fig. 4.26). Como se puede observar la diferencia entre ambos resultados es muy pequeña ($2'04$ para el experimental y $2'07$ para el valor de la parte estática), lo que indica que bajo las condiciones experimentales utilizadas el efecto dinámico es moderado y la descomposición de la respuesta $F-t$ realizada no desvirtúa los resultados.

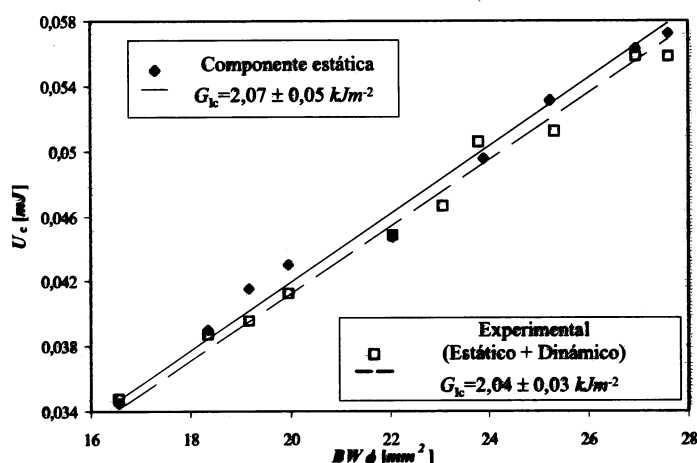
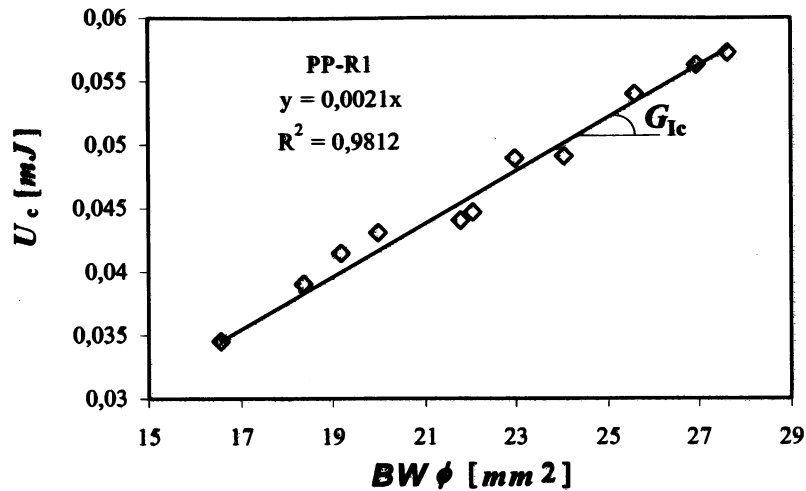


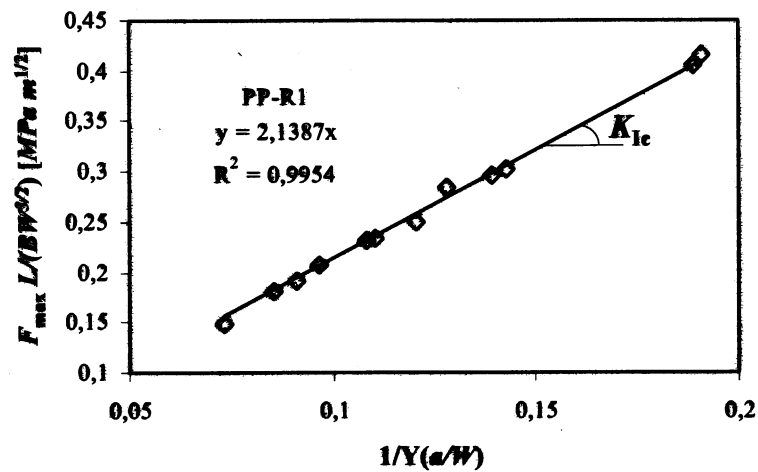
Figura 4.26. Obtención de G_{Ic} con la energía U_c calculada a partir del área bajo la curva experimental (\square) y bajo la curva estática (\blacklozenge).

Para cada material se ensayaron un mínimo de 10 probetas con diferente a . Los valores de K_{Ic} y G_{Ic} se obtuvieron a partir de las pendientes de las rectas de ajuste de los puntos $F_{max} L/BW^{3/2}$ vs. $1/Y(a/W)$ y U_c vs. $BW\phi$ respectivamente. En la Fig. 4.27 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos y los respectivos ajustes lineales para el PP-R1. En la Fig. 4.26.a correspondiente al cálculo de G_{Ic} se puede observar que la dispersión es mayor que en el caso de K_{Ic} (Fig. 4.26.b), lo que es una muestra del menor nivel de confianza que debe otorgarse a los cálculos de G_{Ic} .

4. Resultados y discusión



(a)



(b)

Figura 4.27. Representaciones lineales de los resultados de impacto para el material PP-R1, en los que las pendientes corresponden a G_{Ic} en el caso de la figura (a) y a K_{Ic} en (b).

Para poder aplicar la LEFM, se debe comprobar el cumplimiento por parte de las probetas de las condiciones dimensionales que aseguran las condiciones de deformación plana (apartado 3.7.1, ecuación (3.22)). Cabe destacar el hecho de que el criterio para β de la ecuación (3.23) es más permisivo que el valor experimental ($\beta=2,5$) (Tabla 4.9). Las condiciones de espesor (B) y longitud de ligamento ($W-a$) se cumplen en todos los casos, sin embargo la longitud inicial de la entalla a no cumple siempre, es el caso de alguno de los valores más pequeños de a . Aún así, se puede considerar que los valores de los parámetros de LEFM corresponden a los valores críticos en condiciones de deformación plana.

Tabla 4.9. Factor de validación de las condiciones de deformación plana (A_c , ecuación 3.22), longitud de ligamento ($W-a$), espesor (B) y longitud de entalla inicial (a).

Material	A_c^* [mm]		$(W-a)$ [mm]	B [mm]	a [mm]
	$\beta = 2,5$	β (ecuación (3.23))			
PP-R1	5,19	4,56	5,17	5,85	4,57
PP-R2	5,18	4,55	5,38	5,89	3,81
PP-R3	5,31	4,57	5,25	5,93	3,83
PP-R4	4,41	4,46	5,55	5,96	4,49
PP-R6	3,98	4,40	5,26	5,94	4,54

* Para realizar los cálculos se ha considerado un valor $\alpha_T = 49$ MPa para una velocidad de 0,6m/s [van der WAL-96].

4.5.2 Efecto del número de ciclos de reciclaje sobre los parámetros de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal

Los resultados de la tenacidad de fractura (K_{Ic}) y de energía de fractura (G_{Ic}) para los materiales desde PP-R1 hasta PP-R6 se muestran en la Tabla 4.10. Como se puede observar en la Fig. 4.28, K_{Ic} y G_{Ic} disminuyen con el número de ciclos de reciclaje (n_r).

Tabla 4.10. Valores de tenacidad de fractura (K_{Ic}) y de energía de fractura (G_{Ic}).

Material	K_{Ic} [$MPa^{1/2}$]	G_{Ic} [kJm^{-2}]
PP-R1	2,23 ± 0,09	2,07 ± 0,05
PP-R2	2,23 ± 0,10	1,93 ± 0,08
PP-R3	2,26 ± 0,08	1,90 ± 0,10
PP-R4	2,06 ± 0,05	1,87 ± 0,05
PP-R5	2,12 ± 0,08	—
PP-R6	1,95 ± 0,10	1,81 ± 0,07

Para explicar el deterioro del comportamiento a fractura que provoca la aplicación de los sucesivos ciclos de reciclaje es necesario estudiar los micromecanismos de deformación y fractura, los cuales se presenta en el apartado 4.5.3.

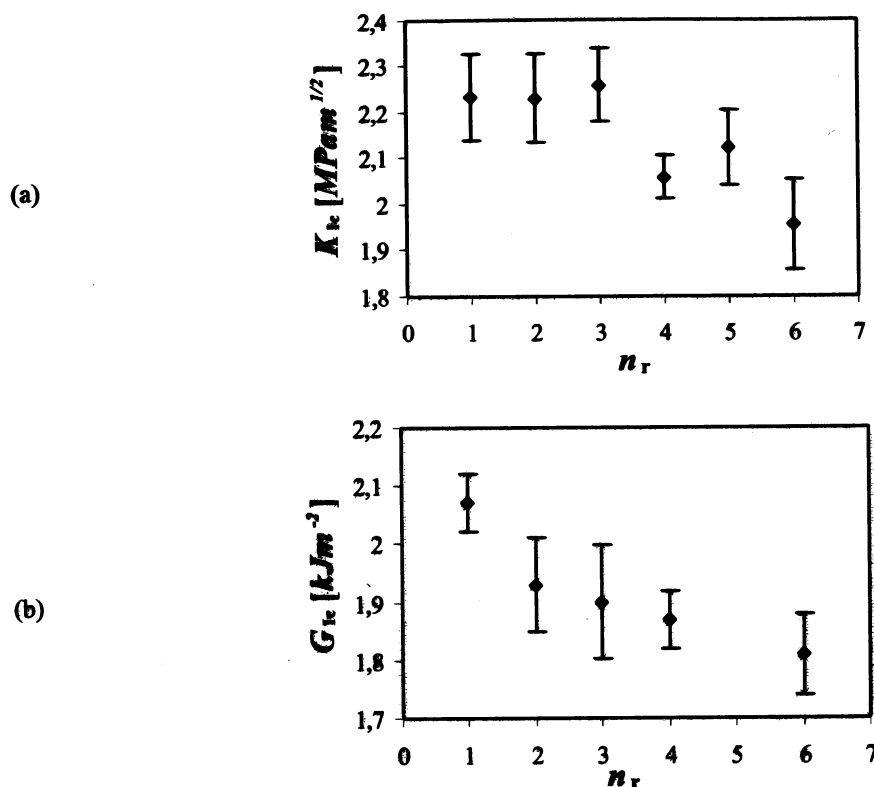


Figura 4.28. Efecto del número de ciclos de reciclaje (n_r) sobre la tenacidad (K_{Ic}) (a) y la energía de fractura (G_{Ic}) (b).

Como se muestra en la Fig. 4.26 la división de la curva experimental en una parte estática y otra dinámica no introduce grandes errores, y la pendiente de la parte estática puede ser utilizada como el valor de $[F/d]$ de la ecuación (3.24) para el cálculo del módulo de elasticidad a impacto (E_{impact}). Otra forma de verificar la bondad de los resultados de G_{Ic} es mediante la comparación de los valores experimentales (Tabla 4.11) con los valores teóricos calculados según la ecuación (2.24). Esta verificación se ha realizado con el PP-R1 y el PP-R6. En la Tabla 4.10 se recopilan los resultados de E_{impact} , K_{Ic} , y los valores experimentales y teóricos de G_{Ic} . Los resultados muestran ligeras diferencias entre ambos valores de G_{Ic} , lo que confirma que la medida de G_{Ic} debe ser interpretada con cautela.

Tabla 4.11. Módulo elástico a impacto (E_{impact}), tenacidad de fractura (K_{Ic}), energía de fractura (G_{Ic}) experimental y teórica calculada según la ecuación (2.24) ($\nu = 0.3$ [KARGER-KOCSIS-99]).

Material	E_{impact} [MPa]	K_{Ic} [MPa m ^{1/2}]	G_{Ic} [kJm ⁻²]	
			Experimental	Teórico (ecuación 2.24)
PP-R1	1995 ± 19	2,23 ± 0,09	2,07 ± 0,05	2,05
PP-R6	2035 ± 40	1,95 ± 0,10	1,81 ± 0,07	1,54

4.5.3 Micromecanismos de deformación y fractura. Análisis fractográfico

La caracterización completa de la fractura de un polímero implica el entendimiento del papel que juega cada parámetro morfológico en los procesos de deformación y de fractura. El estudio fractográfico, por lo tanto, sirve para entender los motivos por los que los parámetros de fractura, K_{Ic} y G_{Ic} , disminuyen con el número de ciclos de reciclaje. El estudio se ha limitado al material que mayor y menor degradación han sufrido de los analizados a fractura; es decir, se han analizado el PP-R1 y el PP-R6. En este apartado se identifican los micromecanismos de deformación y fractura de forma genérica, ya que se ha constatado que son idénticos para ambos materiales. En el siguiente apartado, 4.5.4, se analizarán los motivos por los que ambos materiales presentan valores de tenacidad a la fractura diferentes.

En la Fig. 4.29 se muestra la superficie de fractura de una probeta de PP-R1. La micrografía revela que la superficie es relativamente lisa y de apariencia frágil. No obstante, se observa la existencia de una zona deformada plásticamente localizada en la punta de la fisura.

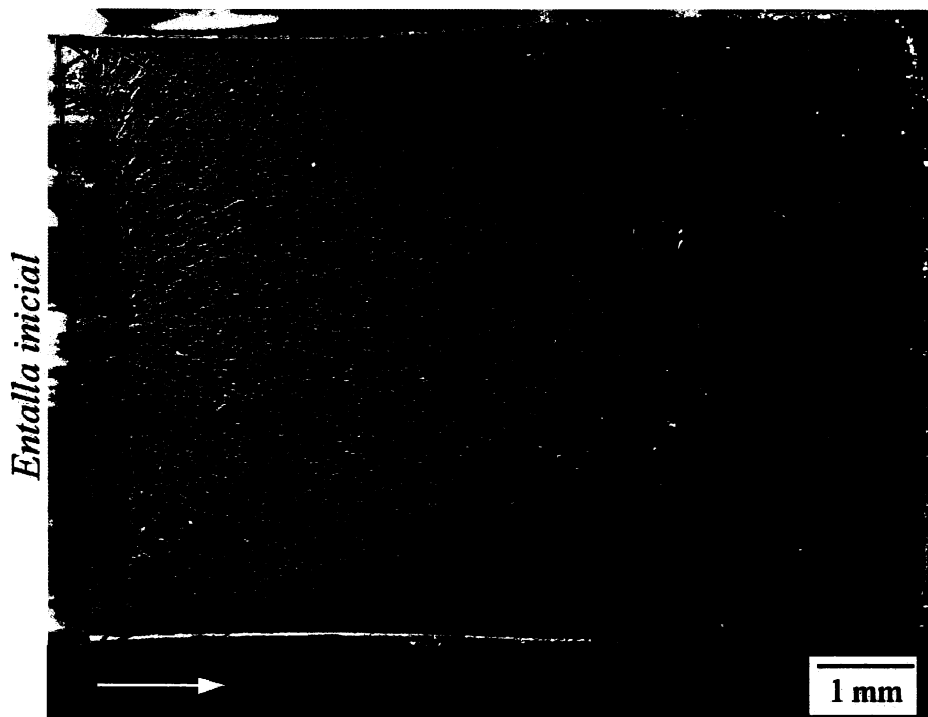


Figura 4.29. Superficie de fractura en el que se distinguen tres zonas; la zona de inducción a la fractura (A), la zona rugosa (B) y la lisa (C). La región compuesta por A y B representan la zona deformada plásticamente (r_y). La dirección de propagación de la fisura se indica mediante la flecha blanca.

4. Resultados y discusión

La superficie de fractura se puede dividir en tres zonas diferentes en función de la topología; una primera zona de inducción a la fractura que se sitúa en las inmediaciones de la fisura (*A*) y que sugiere que el precursor de la propagación de la fisura es la formación de un gran número de *craze*s. Tras esta zona de inducción a la fractura se aprecia una zona rugosa (*B*). El resto de la superficie (*C*) es lisa, reflejo de la propagación inestable y frágil de la fisura. La zona que engloba las regiones *A* y *B* representa la extensión de la zona deformada plásticamente (r_y).

Además, se observa que la extensión de r_y es menor en las superficies que en el interior de la probeta. La fractura se produce inicialmente en el centro de la probeta, lo que provoca que el frente de la fisura se curve [WILLIAMS-87]. Finalmente, cuando en las zonas superficiales se alcanzan las condiciones críticas debido a la redistribución de tensiones, se produce la fractura final.

La formación de esta zona deformada plásticamente ocurre durante la aplicación de la carga de impacto, es decir, antes de que la fisura se propague (Fig. 4.30). A un cierto nivel de carga la tensión soportada por el material en la punta de la fisura excede la tensión de fluencia y se genera una zona deformada plásticamente. El estudio de los mecanismos de deformación en la punta de la fisura a diferentes velocidades de deformación [GENSLER-00] demuestra que cuando la velocidad de aplicación de carga se encuentra entre 50 mm/s y 1 m/s la zona deformada plásticamente consiste en un conjunto de *craze*s dispersas homogéneamente, mientras que para velocidades superiores la propagación de la fisura está precedida de una sola *craze*.

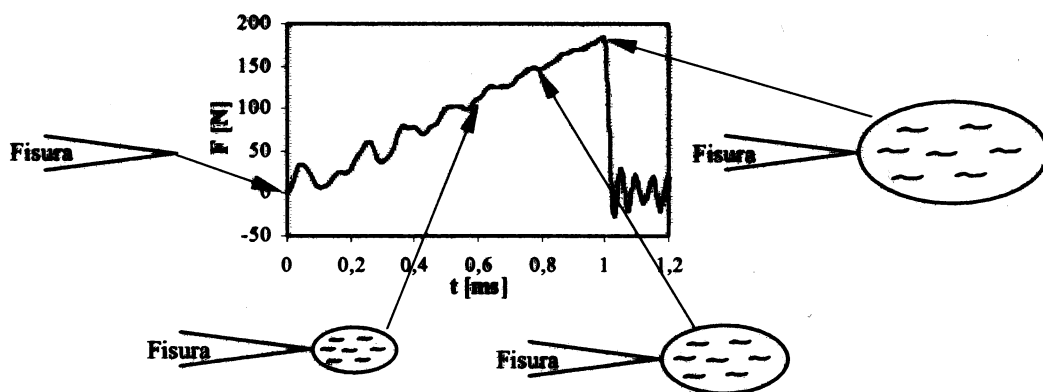


Figura 4.30. Generación y desarrollo de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura de una probeta sometida a impacto. La zona de deformación consiste en un grupo de *craze*s dispersas homogéneamente.

La generación de este conjunto de *crazes* reduce la concentración de tensiones debido a que relaja la deformación restringida y disipa energía [ISHIKAWA-96]. En el caso del PP sometido a flexión en tres puntos [NARISAWA-87] a una velocidad de 1 mm/min, las primeras *crazes* se generan a un nivel de carga próximo al 40-50% del punto máximo, por lo que se supone que a mayores velocidades de deformación la iniciación comienza a un nivel de carga superior, pero en todo caso mucho antes de llegar al punto de fuerza máximo.

Como se ha comentado, la extensión de la zona deformada plásticamente (r_y) crece con el nivel de carga (Fig. 4.30) hasta que alcanza un tamaño crítico de deformación inestable y se produce la fractura final. La teoría de la densidad de energía de deformación postula que la propagación de la fisura es incremental, y que la propagación inestable ocurre cuando el incremento es superior a un valor crítico. En un modo de fractura frágil, como el de las muestras de PP ensayadas a impacto en este trabajo, el primer incremento de longitud de la fisura alcanza el tamaño crítico, por lo que la propagación es inestable desde el primer momento de su crecimiento [VU-KHANH-90].

La forma de la curva $F-t$ nos indica este crecimiento inestable inmediato, que se refleja en una caída brusca del nivel de carga hasta cero tras el punto máximo.

A continuación se procede a describir con detalle los mecanismos de deformación y fractura de cada una de las zonas (zona de inducción a la fractura (A), zona rugosa (B) y lisa (C)) identificadas en la Fig. 4.29.

Zona de inducción a la fractura (A)

En la Fig 4.31 se muestra la topología característica de la zona de inducción a la fractura que consiste en una estructura en forma de parches [TJONG-96a]. Como se ha señalado anteriormente, la presencia de esta zona evidencia que el mecanismo que precede a la propagación de la fisura es la formación de un conjunto de *crazes* [GRECO-88, IBHADON-98], y que la fractura de la estructura fibrilar de las *crazes* de esta zona es lo que conduce al crecimiento catastrófico de la fisura [FRIEDRICH-83, IBHADON-98, SUGIMOTO-95].

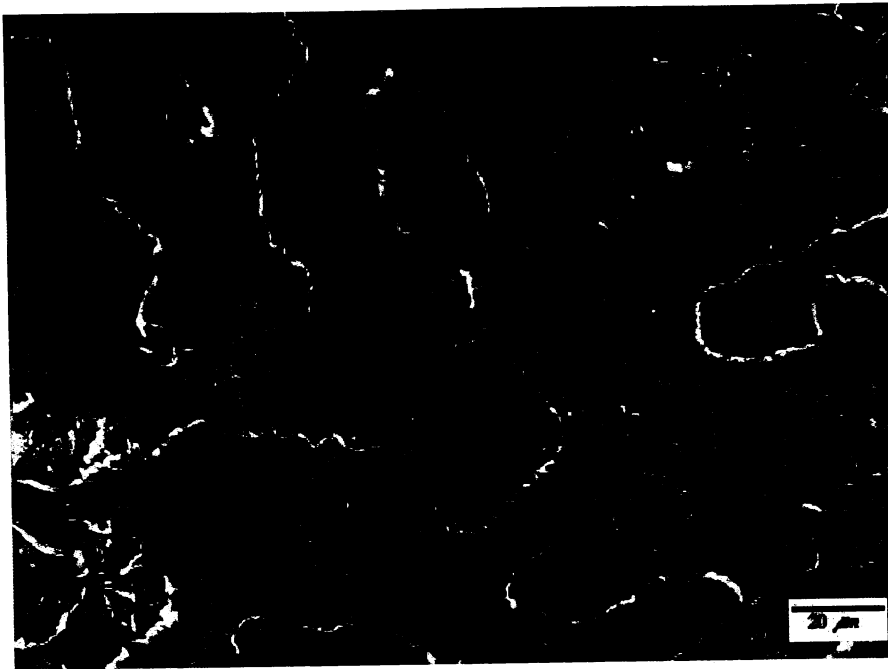


Figura 4.31. Topología de la superficie de fractura en la zona de inducción a la fractura (del PP-R1, pero también característica del PP-R6), en la que se aprecia la forma de parche característica dejada por la rotura de la estructura fibrilar de las *craze*s.

La estructura de parche es consecuencia de la rotura de la estructura fibrilar de las *craze*s, y es característica de las regiones de transición en las que la propagación de la fisura pasa de ser estable a inestable, es decir donde la fisura se acelera [FRIEDRICH-83]. En esta fase de aceleración de la fractura inestable, la rotura de la estructura fibrilar se produce a lo largo de la frontera fibrila-matriz (Fig. 4.32), tanto en la frontera superior como inferior de la *craze*, lo que confiere la apariencia de parche a la superficie de fractura resultante [KINLOCH-83, FRIEDRICH-83].

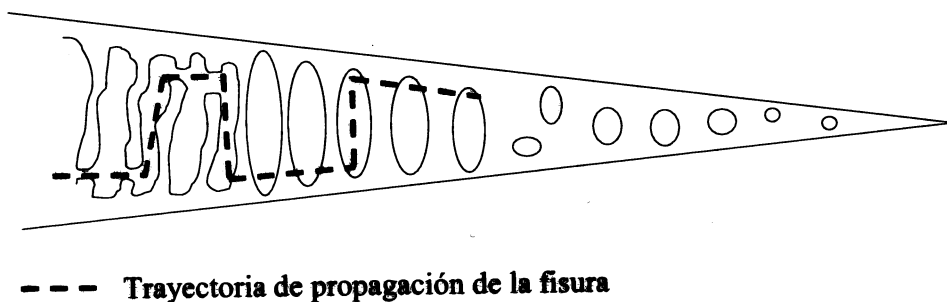


Figura 4.32. Esquema de la trayectoria de propagación de una fisura a través de una *craze* en la zona de aceleración de la fisura, tras la cual se genera la topología de parches característica de la zona de inducción a la fractura.

En la Fig. 4.33 se muestran los restos de la estructura fibrilar rota tras la propagación de la fisura a través de las *craze*s. La forma redondeada de los restos de la estructura fibrilar indica que el mecanismo de fractura consiste en una combinación de efectos mecánicos y térmicos [GENSLER-00, KARGER-KOCSIS-97, van der Wal-98]. A las grandes velocidades de deformación inherentes al impacto el proceso de deformación es adiabático [van der WAL-98], lo que significa que la energía disipada durante el proceso de deformación en forma de calor no es evacuada y se produce un aumento local de la temperatura que provoca la fusión parcial de la estructura fibrilar. Este es el motivo por el que la superficie no presenta la topología puntiaguda típica de una estructura fibrilar fracturada únicamente bajo el efecto de cargas mecánicas.



Figura 4.33. Micrografía (del PP-R1, pero también característica del PP-R6) de la zona de inducción a la fractura en la que se observan los restos de la estructura fibrilar rota por el efecto termo-mecánico.

La imagen mostrada en la Fig. 4.34 ha sido tomada en la zona de inducción a la fractura del PP-R1 (aunque esta misma superficie característica también se ha encontrado en dicha zona del PP-R6). Como se puede observar, la propagación de la fisura ha dejado al descubierto la estructura esferulítica (englobada dentro del círculo). Se ha demostrado [FRIEDRICH-83] que cuando la deformación de la fase amorfa del PP está restringida, es decir a bajas temperaturas o a elevadas velocidades de deformación, la longitud de las *craze*s puede ser superior al diámetro esferulítico y las *craze*s atraviesan de forma directa las esferulitas ignorando las diferencias de orientación entre las lamelas. Esto es

especialmente cierto cuando, como en el PP-R1 y PP-R6, el diámetro esferulítico es pequeño.

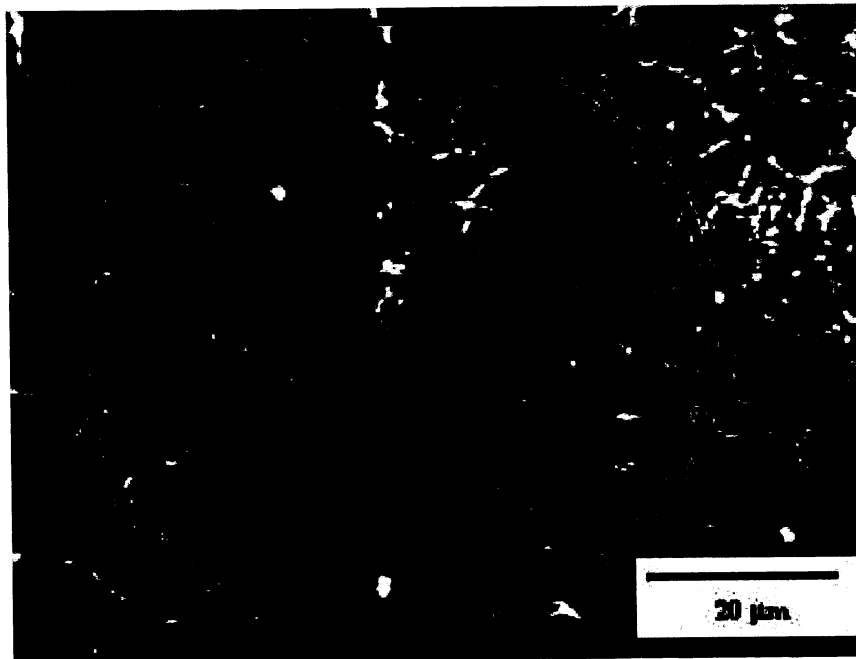


Figura 4.34. Micrografía en la que se aprecia la trayectoria intra-esferulítica de propagación de la fisura en la zona de inducción a la fractura (micrografía tomada en el PP-R1, aunque es característica también del PP-R6).

Las fronteras entre esferulitas son muy importantes a la hora de estudiar el comportamiento a fractura del PP, ya que frecuentemente la fractura se inicia en estos puntos. Durante la cristalización, y debido a la contracción de las esferulitas, se generan en las fronteras microfisuras y cavidades que actúan posteriormente como concentradores de tensiones y hacen que las fronteras sean puntos débiles. Además, durante el crecimiento esferulítico el material no cristizable va siendo empujado hacia el fundido [VARGA-92], por lo que al juntarse los frentes de crecimiento de dos esferulitas todo este material queda atrapado en la frontera, lo que provoca que la resistencia de la frontera sea inferior a la del interior de la esferulita.

Otro factor determinante en el comportamiento a la fractura de las fronteras es el grado de conexión inter-esferulítica mediante *tie-molecules*. Estas actúan como transmisoras de esfuerzos entre las esferulitas y se rompen durante la deformación macroscópica del material. Cuanto mayor es la densidad de *tie-molecules* que conecten las esferulitas mayor es la deformación a la que pueden someterse antes de la fractura, y consecuentemente aumenta la tenacidad de fractura.

Como se ha explicado en el apartado 2.3.2, la densidad de *tie-molecules* disminuye al reducirse el peso molecular [FRIEDRICH-83, IBHADON-98, ISHIKAWA-96, KARGER-KOCSIS-95] o al aumentar la temperatura de cristalización [GRECO-86, GRECO-88, IBHADON-98], fenómenos que se producen al reciclar el PP y por los que es de esperar que la densidad de *tie-molecules* sea menor en el caso del PP reciclado. Sin embargo, el alto grado de conexión demostrado en el estudio de la estructura esferulítica por todos los materiales (Fig. 4.15), y el hecho de que la fisura se propague de forma intra-esferulítica (Fig. 4.34) tanto en el PP-R1 como en el PP-R6 indican que la conexión inter-esferulítica es elevada, y las fronteras son capaces de soportar grandes deformaciones.

Zona rugosa

La micrografía de la Fig. 4.35 corresponde al PP-R1 y es representativa de la zona rugosa tanto del PP-R1 como del PP-R6. Como se puede observar la topografía de la superficie de fractura en esta zona es mucho más rugosa que en la zona de inducción de la fractura, lo que está asociado a una trayectoria de propagación de la fisura distinta.

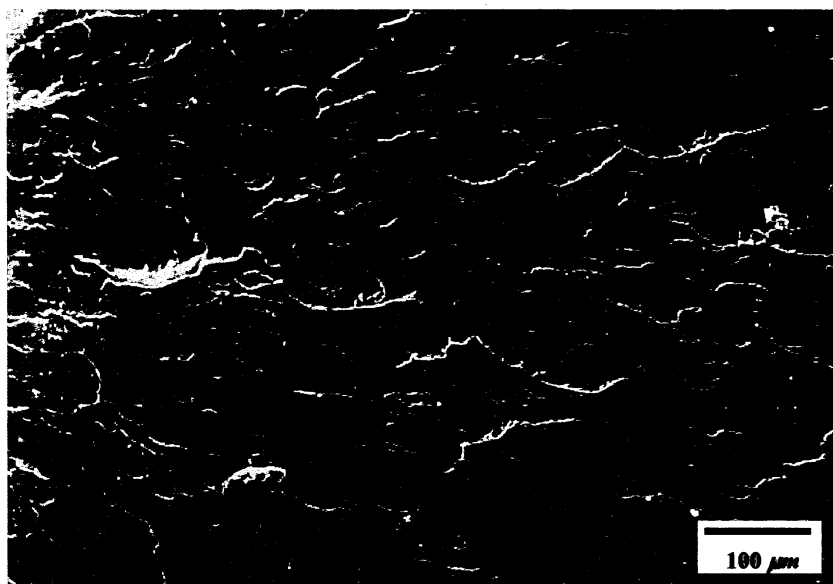


Figura 4.35. Superficie de fractura en la zona rugosa del PP-R1. El PP-R6 también presenta una zona homóloga a ésta.

A diferencia de la zona de inducción a la fractura donde se producía la aceleración de la fisura y la trayectoria de propagación era plana, en este caso el crecimiento de la fisura ocurre por la superposición de microfisuras nucleadas en *crazes* a diferentes planos y a diferentes intervalos de tiempo (Fig. 4.36) [GENSLER-00].

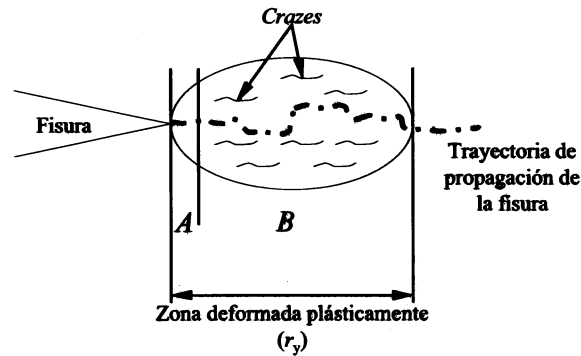


Figura 4.36. Esquema de la trayectoria de propagación de la fisura a través de la zona deformada plásticamente. Las letras *A* y *B* representan la zona de inducción a la fractura y la zona rugosa respectivamente.

Zona lisa

La superficie de fractura en la zona más alejada de la punta de la fisura inicial (Fig. 3.37) es lisa, lo que indica que la propagación de la fisura en esta zona es frágil, sin que se genere la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura durante su propagación. Debido a la elevada velocidad de propagación de la fisura en esta zona no se dispone del tiempo necesario ni para la relajación de las tensiones, ni para la reorientación molecular, por lo que no se puede generar ninguna zona deformada plásticamente (ninguna *craze*) en la punta de la fisura y la superficie de fractura presenta este aspecto liso [FRIEDRICH-78].



Figura 4.37. Micrografía de la superficie de fractura en la zona lisa del PP-R1. El PP-R6 también presenta una zona homóloga a ésta.

4.5.4 Relación entre los parámetros de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal y los micromecanismos de deformación y fractura

En los dos apartados precedentes se han mostrado los resultados de los parámetros de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal y del análisis fractográfico. Sin embargo, la información más importante se obtiene al relacionar los resultados de ambos estudios.

La pérdida de propiedades de fractura con el número de ciclos de reciclaje no se puede justificar con los tipos de micromecanismos, pues, como se ha comprobado en el apartado anterior, son idénticos para ambos materiales. No obstante, donde sí se han encontrado diferencias es en el tamaño de la zona deformada plásticamente (r_y) en la punta de la fisura (Fig. 4.38), siendo la r_y del PP-R1 mayor que la del PP-R6.

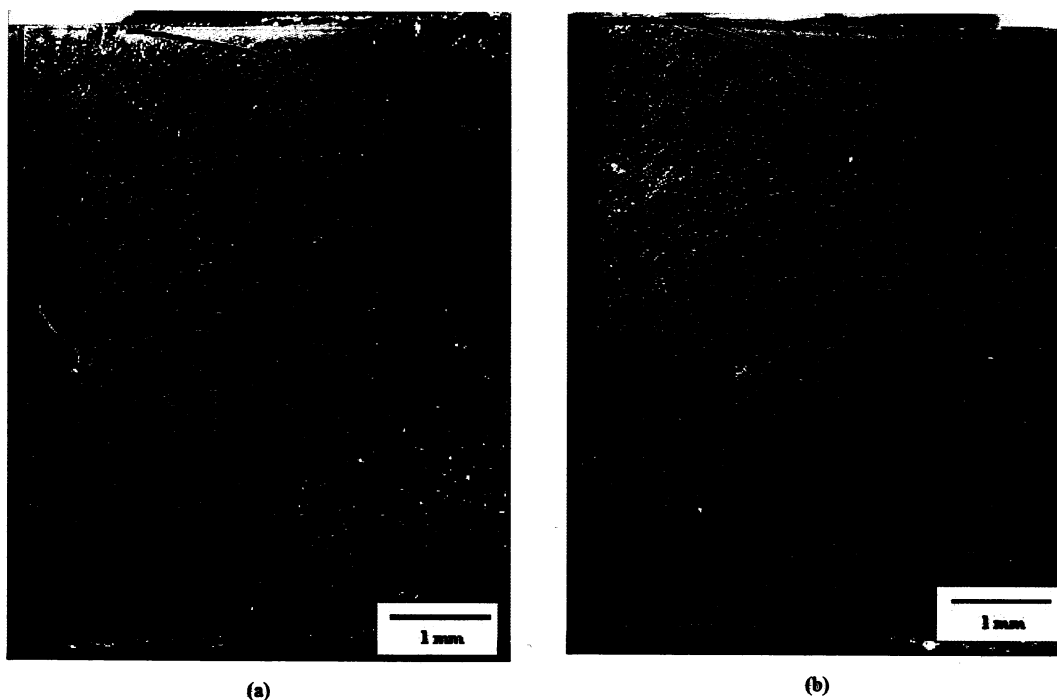


Figura 4.38. Micrografía de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura (r_y) para PP-R1 (a) y PP-R6 (b). La longitud inicial de la fisura es igual en los dos materiales.

Tras medir el tamaño de la zona deformada plásticamente (r_y) en una serie de puntos a diferente profundidad (b , distancia entre la superficie y el punto de medida) se ha representado el resultado obtenido para ambos materiales en la Fig. 4.39. Como se puede apreciar, el tamaño de la zona deformada plásticamente es mayor en el PP-R1 que en el PP-R6, lo que confirma lo deducido en la Fig. 4.38, y motivo por el cual el PP-R1 presenta unos valores de K_{Ic} y G_{Ic} superiores.

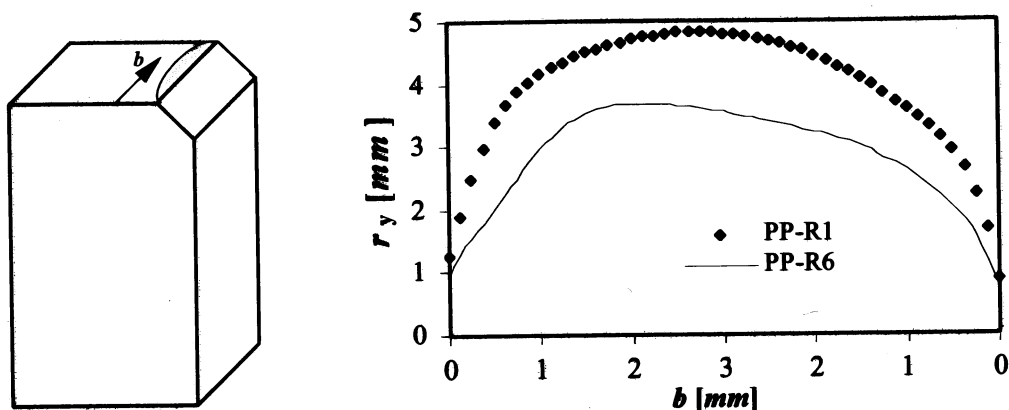


Figura 4.39. Tamaño de la zona deformada plásticamente (r_y) en función de la distancia desde la superficie de la probeta (b). La raya continua (—) corresponde al PP-R6 y los puntos (\diamond) al PP-R1.

El mayor tamaño de la zona deformada plásticamente (r_y) del PP-R1 se debe a su menor tasa de cristalinidad (X_c), y consecuentemente su menor tensión de fluencia (σ_y). La solución elástica de la tensión en la punta de una fisura predice que σ tiende a infinito cuando la distancia se aproxima a cero [PASCOE-86]; no obstante, el material no puede soportar estas tensiones de forma elástica, y a partir de un nivel de tensión (σ_y) cede y se deforma plásticamente. Por lo tanto, todo el material que se encuentre en la zona de la solución elástica para la cual la tensión es superior a σ_y estará deformado plásticamente (Fig. 4.40). Este modelo explica de manera simplificada la dependencia de r_y con respecto a σ_y , según la cual la zona deformada plásticamente por *crazing* es mayor cuanto menor es la tensión de fluencia del material [TJONG-96a].

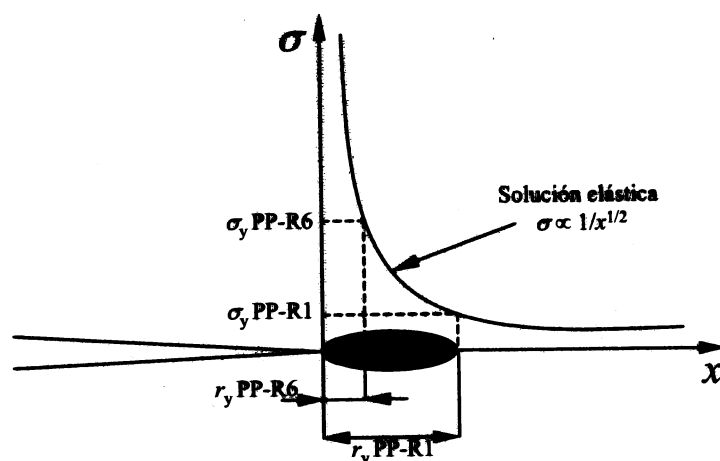


Figura 4.40. Representación esquemática de la dependencia del tamaño de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura (r_y) con respecto a la tensión de fluencia (σ_y), en la que se puede apreciar el efecto de la menor tensión de fluencia del PP-R1.

La tasa de cristalinidad (X_c) tiene un doble efecto sobre el tamaño de la zona deformada plásticamente por *crazing* (r_y), y en ambos el resultado es que r_y aumenta cuanto menor es X_c . El primer efecto es indirecto, y es consecuencia de la menor σ_y de los materiales con baja X_c , por lo que según lo expuesto en el párrafo anterior (Fig. 4.40) r_y aumenta. El segundo es una consecuencia directa, ya que a menor X_c mayor es la cantidad de material amorfo en el que el *crazing* puede nuclear [FRIEDRICH-83, OUEDERNI-95], y consecuentemente r_y aumenta.

El análisis fractográfico ha demostrado que el principal mecanismo de deformación y fractura es el *crazing*, que la deformación se desarrolla en una zona localizada en la punta de la fisura inicial, y que la propagación inestable de la fisura no implica ningún otro mecanismo de deformación. Para explicar el efecto del tamaño de r_y sobre la tasa crítica de liberación de energía (G_{Ic}), hay que recordar que los procesos de nucleación, crecimiento y fractura de las *crazes* son mecanismos que disipan energía [FRIEDRICH-83, JANCAR-93], por lo que cuanto mayor es el volumen deformado por *crazing* mayor es la energía absorbida durante la fractura del material [SUGINOTO-95]. Además, el mayor peso molecular del PP-R1 también juega a su favor, ya que cuanto más largas son las moléculas mayor es el alargamiento a rotura que puede soportar la estructura fibrilar de las *crazes* [GRECO-88], y la cantidad de energía disipada es también mayor. La suma de estos dos factores hace que el PP-R1 presente un mayor valor de G_{Ic} .

El mayor valor de K_{Ic} del PP-R1 se justifica por tres fenómenos diferentes, dos de ellos se asocian al mayor tamaño de la zona deformada plásticamente y el tercero al peso molecular. En lo que al mayor tamaño de la zona deformada plásticamente refiere, el efecto es consecuencia del mayor número de *crazes*:

1. Si en el caso de G_{Ic} lo que importa es que el *crazing* es un mecanismo que disipa energía, para K_{Ic} la influencia de las *crazes* se argumenta por su capacidad para transmitir y soportar cargas. Así, cuanto mayor es el número de *crazes* que se generan en el material durante el proceso de deformación mayor será la fuerza exterior que podrán soportar antes de la fractura, lo que se traduce en un aumento de K_{Ic} [KARGER-KOCSIS-95].
2. El número de *crazes* tiene un segundo efecto sobre K_{Ic} , que consiste en la relajación de la energía de deformación elástica que se libera al generarse las microcavidades

de las *crazes*, fenómeno este que tiene un efecto positivo sobre K_{Ic} [SUGINOTO-95].

Como se ha comentado anteriormente, el tercer factor que influye sobre la mayor tenacidad del PP-R1 es su mayor peso molecular. Por un lado el efecto se debe a la menor tasa de cristalinidad desarrollada por los materiales de alto peso molecular, que se traduce en un mayor volumen de material deformado por *crazing* [IBHADON-98]. Pero existe también un efecto directo que es la mayor resistencia de la estructura fibrilar de los materiales con altos pesos moleculares [GRECO-88, ISHIKAWA-96, KINLOCH-83]. La densidad de *tie-molecules* de la estructura aumenta con el peso molecular, y es este mayor nivel de puntos de conexión es el que confiere una mayor resistencia a las *crazes*, mejorando la tenacidad del material.

Existen numerosos trabajos de investigación [FRIEDRICH-78, OUEDERNI-95, WAY-74] que argumentan la importancia de la estructura esferulítica en el control de la fractura del PP. Muchos de los trabajos, guiados por la creencia de que puede existir una equivalencia con el efecto del tamaño de grano en los materiales metálicos, se centran en el análisis del tamaño esferulítico. No obstante, el efecto del tamaño esferulítico es difícilmente separable del resto de los parámetros microestructurales tales como la tasa de cristalinidad, el espesor laminar o la densidad de *tie-molecules* [SUGINOTO-95]. En un estudio realizado por [OUEDERNI-95], y en el que se tienen en cuenta simultáneamente todos estos parámetros, se demuestra que el factor que controla la fractura de los polímeros semicristalinos de tamaño esferulítico pequeño/medio no es el diámetro esferulítico, sino la estructura interna de las esferulitas. Los resultados del presente trabajo confirman lo demostrado por Ouederni, ya que el PP con menor tamaño esferulítico, el PP-R6, presenta la tenacidad más baja. Además debe tenerse en cuenta que los resultados obtenidos sugieren que el PP-R1 posee una estructura intraesferulítica más resistente gracias a la mayor densidad de *tie-molecules*. Este mayor nivel de conexión interna del PP-R1 se justifica por dos motivos; I) gracias a su mayor peso molecular (apartado 4.1.2) la densidad de *tie-molecules* también es superior, y II) su estructura lamelar más fina (apartado 4.2.2) también favorece una mayor densidad de *tie-molecules*, ya que cuanto menor es el espesor de las lamelas la distancia entre ellas es menor y la probabilidad de formación de una *tie-molecule* es mayor.

4.5.5 Efecto de la morfología piel-núcleo inducida por el proceso sobre el desarrollo de la zona deformada plásticamente (r_y)

En el apartado 4.5.3 se ha constatado que el principal mecanismo de deformación y fractura es el *crazing*, y que la zona deformada plásticamente se ha desarrollado más en el núcleo que en las superficies. Además, el hecho de que el núcleo y la piel posean diferentes morfologías, y que esta última trabaje en condiciones de tensión plana provoca que los micromecanismos de deformación también sean diferentes, como puede observarse en la Fig. 4.41. La apariencia de la superficie de fractura es la misma para el PP-R1 y el PP-R6. La zona contigua a la superficie exhibe una superficie inclinada que probablemente se haya generado mediante la cedencia por cizalladura al predominar en esta zona las condiciones de tensión plana [KARGER-KOCSIS-95]. Tras esta primera piel se desarrolla una superficie lisa de apariencia frágil. En la zona interior de la superficie de fractura se observan las características descritas en el apartado 4.5.3.

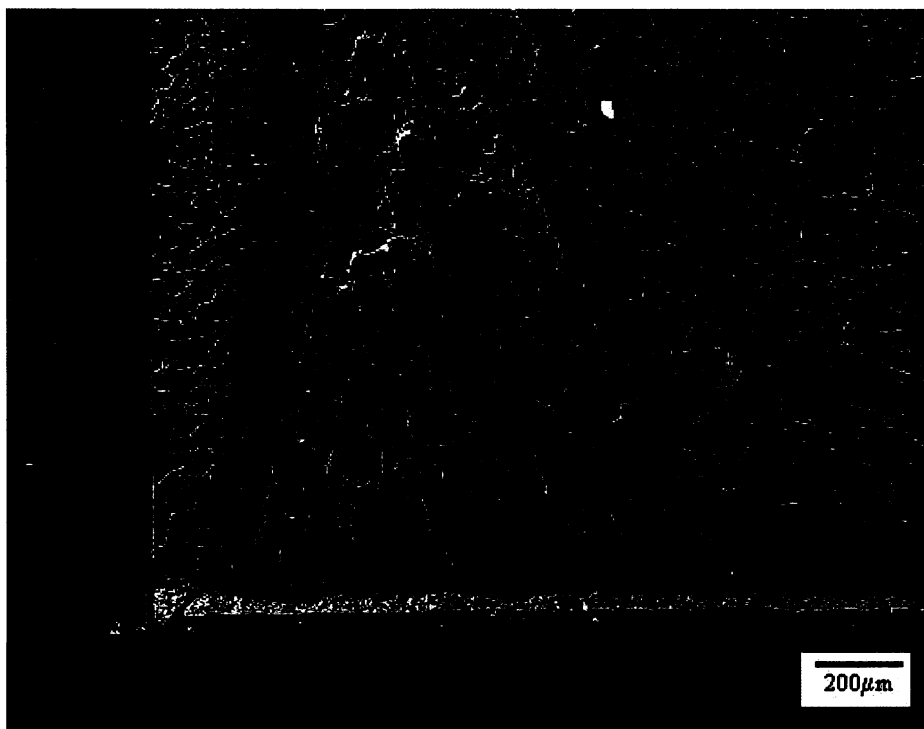


Figura 4.41. Zona contigua a la punta de la fisura donde se pueden distinguir las diferencias en la superficie de fractura entre la piel y el núcleo. El símbolo r_y representa la zona deformada plásticamente.

Las propiedades de fractura, los micromecanismos de deformación, y las características de la superficie de fractura están fuertemente influenciadas por dos tipos de parámetros; por una parte están los parámetros microestructurales como la estructura cristalina o la tasa de cristalinidad. En segundo lugar se encuentran las condiciones externas, es decir,

4. Resultados y discusión

la temperatura, la velocidad de deformación, la presencia de discontinuidades geométricas como fisuras y el tipo de carga. En el presente apartado se procede a analizar los motivos de esta inhomogeneidad en el tamaño de la zona deformada plásticamente, centrándose en dos tipos de parámetros; I) la estructura piel-núcleo, y II) el estado tensional.

Estudio mediante la microdureza Vickers de la estructura piel-núcleo inducida por el proceso de inyección

Como se ha descrito en el apartado 2.3.4 el proceso de inyección induce una estructura piel-núcleo, en la que cada una de las zonas posee una morfología y unas propiedades particulares. El análisis de las superficies de fractura de las probetas de tracción e impacto confirma la diferencia de comportamiento entre estas dos zonas. Sin embargo, las propiedades medidas son la resultante de la suma de las dos zonas, y no se puede distinguir la aportación de cada una de las morfologías a la magnitud medida. La microdureza es una técnica que permite la caracterización del comportamiento mecánico de una forma puntual de cada una de las morfologías, por lo que es válida para caracterizar la estructura piel-núcleo.

La evolución de la microdureza (H_v) en función de la distancia entre la superficie y el punto de medida (b) se muestra en la Fig. 4.42. Se observa que ambos (PP-R1 y PP-R6) materiales presentan características comunes. El valor en la capa más externa es muy similar para ambos, y H_v aumenta linealmente según se penetra en el interior de la probeta. A partir de un valor de b se llega a un valor máximo que se mantiene constante en todo el núcleo de la probeta. Las diferencias entre PP-R1 y PP-R6 se encuentran en el valor máximo de H_v (menor en el PP-R1) y en el punto b en el que se llega esta zona plana (menor en el PP-R1).

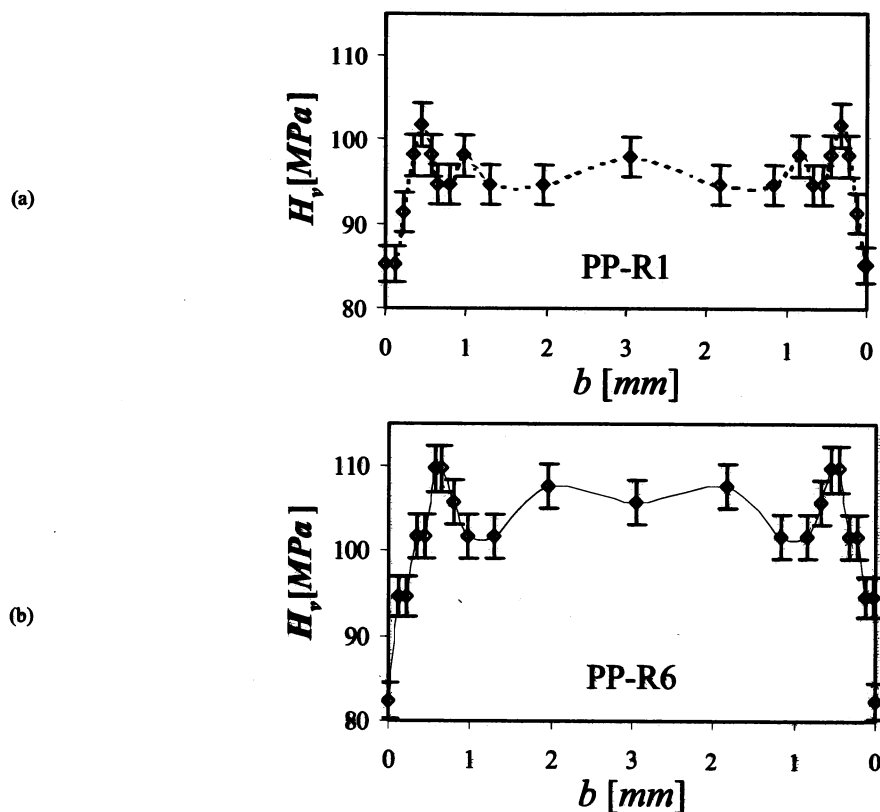


Figura 4.42. Evolución de la microdureza (H_v) en función de la distancia desde la superficie de la probeta (b) para el PP-R1 (a) y el PP-R6 (b).

Estas diferencias se atribuyen a la menor tasa de cristalinidad (X_c) del PP-R1. La validez de la microdureza como fuente de información microestructural de los polímeros ha sido ampliamente demostrada [BALTA-CALLEJA-94]. En el caso de los polímeros semicristalinos, y a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea de su fase amorfa, la microdureza es proporcional a la fracción de material en estado cristalino (X_c). Por lo tanto, los resultados de H_v implican que la X_c en la piel es pequeña debido a la rápida velocidad de enfriamiento durante la cristalización en el molde [FUJIYAMA-95], y X_c aumenta hacia el interior. Además, la microdureza es una medida de la resistencia a la deformación plástica, por lo que está relacionada con la tensión de fluencia σ_y [FLORES-98]. Como en el caso de X_c , σ_y va de los valores más bajos de la piel a los mayores del núcleo.

Por último, las diagonales de cada huella de indentación eran idénticas en longitud, isotropía que se justifica por el hecho de que la medida se haya realizado en el plano perpendicular a la dirección de inyección (Fig. 3.13), lo que elimina el efecto de la orientación molecular. De haberse medido la microdureza en el plano paralelo a la

dirección de inyección es probable que dicha orientación molecular introdujese una diferencia de longitud entre la diagonal paralela y perpendicular al flujo ya que en el caso de la paralela la deformación plástica sería menor, y consecuentemente la longitud de la huella también.

Estado tensional en la punta de una fisura

El estado tensional en la punta de una fisura aguda es complejo (Fig. 4.43) debido a que el núcleo trabaja en condiciones de deformación plana (estado de tensiones triaxial), mientras que las superficies lo hacen bajo condiciones de tensión plana (estado de tensiones biaxial por ser $\sigma_z=0$).

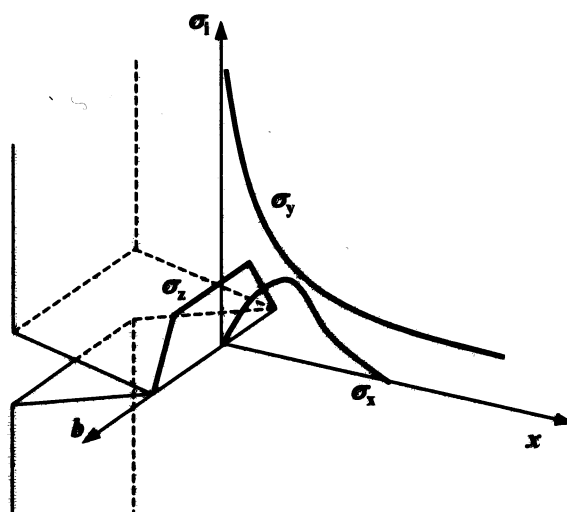


Figura 4.43. Representación esquemática de la distribución de tensiones en la punta de una fisura aguda.

Para describir esta distribución se propuso [WILLIAMS-75a, WILLIAMS-75b] un modelo bimodal en el cual la contribución del estado de tensión plana es efectiva en una piel de espesor r_0 , mientras que el estado de deformación plana prevalece en el resto del núcleo, y se definió r_0 como:

$$r_0 = \frac{1}{2\pi(1-2\nu)^2} \cdot \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2 \tag{4.1}$$

donde ν es el coeficiente Poisson, K_{Ic} la tenacidad de fractura en condiciones de deformación plana y σ_y la tensión de fluencia. Este modelo se ha aplicado a un gran número de polímeros (policarbonato, nylon 6.6 o polipropileno) [KINLOCH-83]. No obstante, debe de precisarse que no existe ninguna justificación teórica que avale la ecuación 4.1.

Basándose en los valores de K_{Ic} calculados en el apartado 4.5.2 el espesor de la piel en la que las condiciones de tensión plana son efectivas (r_0 , ecuación 4.1) se recogen en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Valores de tenacidad de fractura (K_{Ic}) y del espesor de la piel en el que las condiciones de tensión plana son efectivas (r_0 , ecuación 4.1).

Material	K_{Ic} [$MPa^{1/2}$]	r_0 [mm]*
PP-R1	$2,23 \pm 0,09$	2,06
PP-R6	$1,95 \pm 0,10$	1,59

* Los cálculos se han realizado con los siguientes valores $\nu=0.3$ [KARGER-KOCSIS-99] y $\sigma_y=49$ MPa [van der WAL-96].

Basándose en r_0 se distinguen tres zonas con estados tensionales específicos; i) en las superficies ($b=0$) el material está sometido únicamente a condiciones de tensión plana, ii) en la región central ($b>r_0$) el material trabaja bajo condiciones puras de deformación plana, y iii) en la región intermedia ($0<b<r_0$) existe un modo mixto de tensión y deformación plana en la que la contribución de la deformación plana aumenta con la profundidad.

Efecto de la morfología y el estado tensional sobre el tamaño de r_y

Durante la discusión de los resultados de este apartado hay que recordar que la topología de la superficie de fractura es consecuencia del *crazing*.

El número de *crazes* generadas en un material semicristalino como el PP depende de la tasa de cristalinidad (X_c) [FRIEDRICH-83], ya que cuanto mayor es X_c menor es el volumen de material amorfo en el que pueden nuclear las *crazes*, reduciéndose así el tamaño de r_y . Como se ha explicado en anteriormente, la dependencia entre H_v y X_c permite interpretar H_v como una medida indirecta pero proporcional de X_c . Por lo tanto, el tamaño de r_y debería de disminuir con el aumento de H_v . El tamaño de la zona deformada plásticamente por *crazing* (r_y) en función de H_v se representa en la Fig. 4.44. El resultado muestra que la relación entre ambos parámetros no sigue la tendencia que teóricamente debería existir, ya que r_y aumenta con H_v . Esto significa que otros parámetros de los que depende la formación de las *crazes* prevalecen sobre la microestructura, sobre la tasa de cristalinidad (X_c) más concretamente.

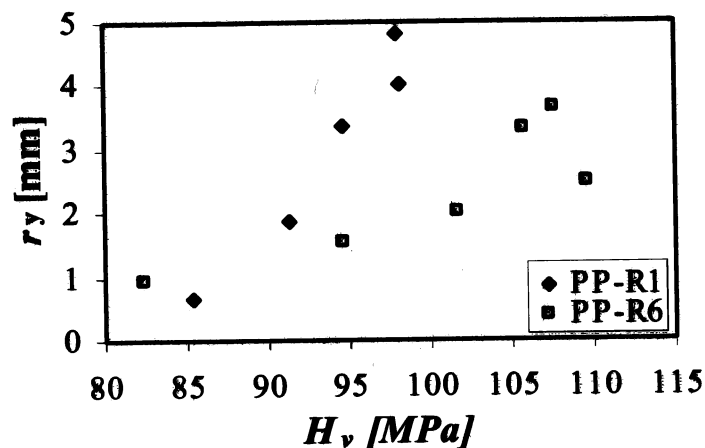


Figura 4.44. Extensión de la zona deformada plásticamente (r_y) en función de la microdureza (H_v) para el PP-R1 y el PP-R6.

El hecho de que r_y sea mayor en la parte central de la probeta (deformación plana) puede parecer contradictorio, ya que teóricamente en esta zona la tensión de fluencia efectiva es mayor [PASCOE-86] que en las superficies en las que predominan las condiciones de tensión plana. La diferencia entre el resultado experimental y las conclusiones teóricas se debe al mecanismo de deformación, que en este caso es por *crazing*. La generación de las *crazes* implica la formación de cavidades [SO-88], para lo que es necesario la presencia de una componente dilatacional en el tensor de tensiones, situación que se da en condiciones de deformación plana [KINLOCH-83].

Por lo tanto, cuanto mayor es la triaxialidad del estado de tensiones, mayor será la tendencia de generar *crazes*, y consecuentemente r_y aumentará en tamaño. En la Fig. 4.45 se representa el tamaño de la zona deformada plásticamente por *crazing* (r_y) en función de la distancia desde la superficie (b) para el PP-R1 (Fig. 4.45.a) y el PP-R6 (Fig. 4.45.b), gráficos sobre los cuales se ha representado la distribución de los estados tensionales según los resultados mostrados en la Tabla 4.11. Como se puede observar en ambos casos existe una buena correlación entre el nivel de triaxialidad y el tamaño de r_y , lo que significa que la influencia del nivel de carga triaxial sobre el *crazing* es superior a la ejercida por la tasa de cristalinidad (X_c).

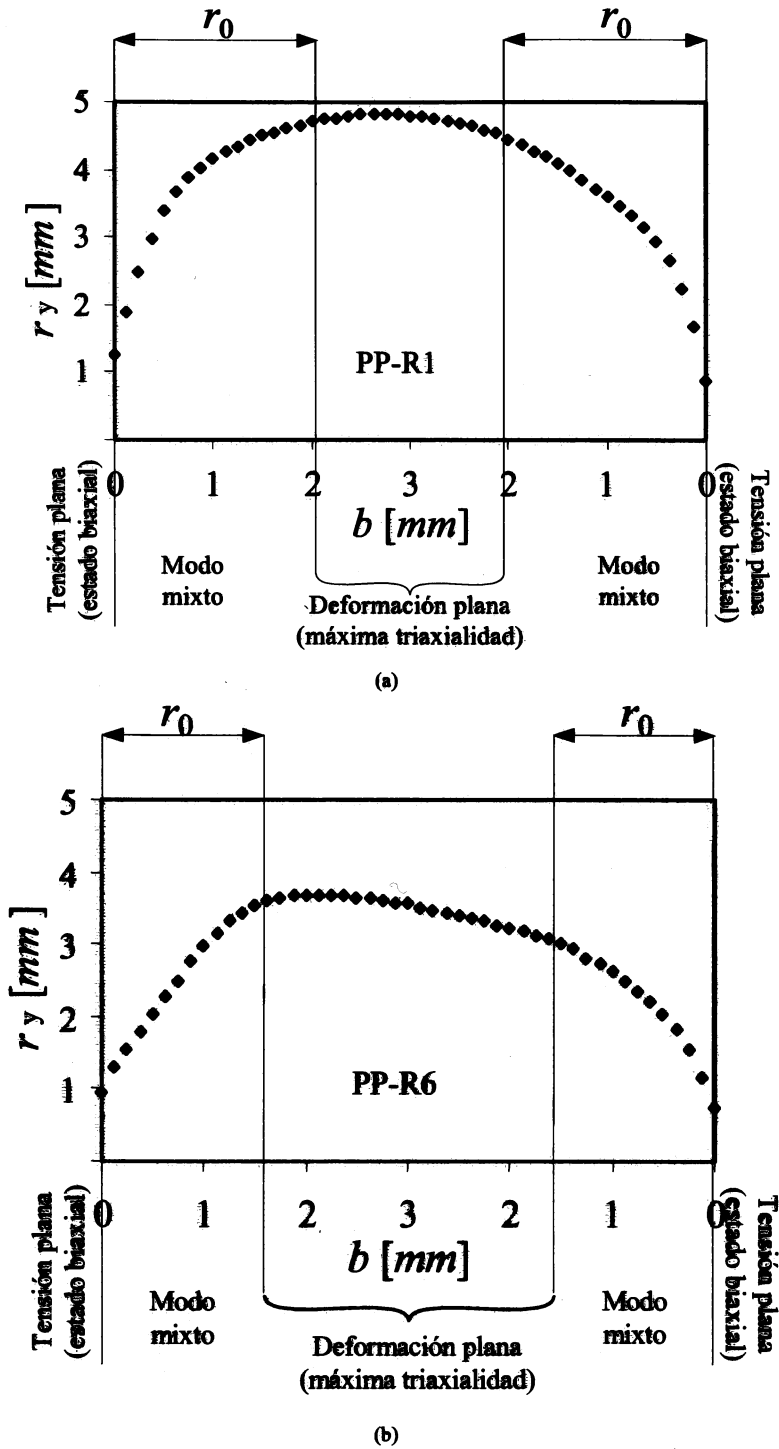


Figura 4.45. Extensión de la zona deformada plásticamente (r_y) en función de la distancia desde la superficie de la probeta (b) para el PP-R1 (a) y el PP-R6 (b). Se representan la distribución de los estados tensionales.

4.5.6 Conclusiones del comportamiento a fractura

La principal consecuencia del reciclaje sobre el comportamiento a fractura del PP es la disminución de la tenacidad (K_{Ic}) y la energía (G_{Ic}) de fractura. El estudio fractográfico ha mostrado que tanto el PP-R1 como el PP-R6 presentan los mismos micromecanismos de deformación y fractura. La zona deformada plásticamente en la punta de la fisura inicial (r_y) está compuesta por un conjunto de *crazes* homogéneamente dispersas; cuando r_y llega a un tamaño crítico se produce la propagación inestable de la fisura mediante la rotura de la estructura fibrilar de las *crazes*.

La diferencia de propiedades entre el PP-R1 y el PP-R6 radica en el tamaño de r_y . El mayor tamaño de r_y del PP-R1 supone un mayor número de *crazes*, lo que se traduce en una mayor disipación de energía (mayor G_{Ic}). Además, el reparto de la carga externa entre un mayor número de *crazes* hace que la carga máxima soportable por el material sea mayor (mayor K_{Ic}), a lo que hay que sumar la mayor resistencia de las *crazes* del PP-R1 debido a sus macromoléculas más largas. La diferencia de tamaños de r_y se justifica por la menor tasa de cristalinidad del PP-R1, que se traduce en una menor tensión de fluencia y en un mayor volumen de material amorfo en el que se puede nuclear el *crazing*.

Los resultados también confirman que el diámetro esferulítico juega un papel secundario en el comportamiento a la fractura.

Por último, el análisis de la estructura piel-núcleo inducida por el proceso de inyección, y analizada mediante microindentación, ha demostrado que en presencia de una fisura la influencia del nivel de carga triaxial sobre el *crazing*, y consecuentemente sobre el tamaño de r_y , es superior a la ejercida por la tasa de cristalinidad (X_c).

5. CONCLUSIONES GENERALES

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES

5.1 CONCLUSIONES

A fin de estudiar el *efecto del reciclaje sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y el comportamiento a fractura del polipropileno isotáctico (PP)* se le han aplicado hasta diez ciclos de reprocesado mediante moldeo por inyección. El estudio ha consistido en analizar las variaciones inducidas por el reciclaje en la estructura química, la viscosidad del fundido, el comportamiento de cristalización y de fusión, la estructura supermolecular, la microdureza, las propiedades mecánicas a tracción y el comportamiento a fractura en impacto. A continuación se recopilan las conclusiones parciales de cada uno de los apartados del capítulo 4 y se analiza la relación que existe entre ellas para obtener las conclusiones generales.

Los resultados referentes a los mecanismos de degradación muestran que:

- 1) La ausencia de cambios significativos en la estructura química comprobada por espectroscopía infrarroja y el aumento del índice de fluidez sugieren que la escisión de cadenas, y no la oxidación, es el principal mecanismo de degradación en las condiciones experimentales de reciclaje mecánico realizado en este trabajo.

Como consecuencia de la reducción del peso molecular con los sucesivos ciclos de reciclaje, la movilidad y la capacidad para doblarse de las moléculas aumentan. Esto influye en el proceso de cristalización de los materiales, y consecuentemente en su estructura cristalina y su posterior comportamiento de fusión.

- 2) En lo que a la cristalización se refiere, los resultados de los análisis isotérmicos revelan que la cinética de cristalización es más rápida cuanto mayor es el número de ciclos de reciclaje. Esta aceleración se atribuye; I) a la velocidad de nucleación más rápida justificada por el mayor número de núcleos heterogéneos activos presentes en los materiales reciclados, y II) al aumento de la velocidad de crecimiento debida a la mayor movilidad de las moléculas degradadas.

5. Conclusiones generales

- 3) Esta cinética de cristalización más rápida permite la formación de cristales de mayor espesor, y tasas de cristalinidad superiores cuanto mayor es el número de ciclos de reciclaje.
- 4) En lo que a la fusión se refiere, se ha constatado que la temperatura de fusión en equilibrio es superior para los materiales que mayor número de ciclos de reciclaje han sufrido.

Las conclusiones extraídas del análisis de la estructura supermolecular son las siguientes:

- 5) La aplicación de sucesivos ciclos de reciclaje no varía la estructura de las esferulitas, que es siempre de tipo α -PP, pero reduce el diámetro esferulítico. Este fenómeno es debido a que el número de núcleos heterogéneos introducidos en forma de impurezas es mayor que el número de núcleos destruidos por las altas temperaturas y esfuerzos de cizalladura inherentes al proceso de moldeo por inyección.
- 6) Por otra parte la conexión entre esferulitas es buena, ya que se observa una interpenetración de la estructura lamelar y además no se aprecian grandes huecos en las fronteras.

Debido a estas modificaciones de la morfología del PP sus propiedades mecánicas varían de la siguiente manera:

- 7) La forma de las curvas y los mecanismos de deformación y fractura en tracción de todos los materiales son los mismos: (I) En la zona inicial la deformación es elástica y uniforme; antes de alcanzar el punto de fluencia (II) la probeta comienza a emblanquecer bajo el efecto de la tensión. En el punto de fluencia se genera un cuello que no se desarrolla en toda la zona calibrada de la probeta. A partir de este punto (III) el cuello se estira generando una estructura fibrilar (IV), y finalmente se rompe (V). Cabe destacar que la estructura piel-núcleo inducida por el proceso de inyección tiene efecto en el modo de fractura, ya que la piel rompe de manera frágil, mientras que el núcleo se emblanquece bajo tensión y rompe tras sufrir un deformación importante.
- 8) El módulo de elasticidad y la tensión de fluencia aumentan con el número de ciclos de reciclaje, lo que se justifica por la mayor tasa de cristalinidad de los materiales reciclados.

- 9) La deformación a la rotura se mantiene prácticamente constante en los primeros cuatro ciclos de reciclaje, para disminuir a partir de este punto. La disminución se justifica por el menor peso molecular de los materiales reciclados y su mayor tasa de cristalinidad.

Finalmente, en lo que al comportamiento a fractura se refiere, los resultados muestran que:

- 10) Los valores de la tenacidad y la energía de fractura a impacto, K_{IC} y G_{IC} respectivamente, disminuyen con el número de ciclos de reciclaje.
- 11) La observación de las superficies de fractura en el microscopio electrónico de barrido muestra que todos los materiales desarrollan los mismos micromecanismos de deformación y fractura. La zona deformada plásticamente en la punta de la fisura inicial (r_y) está compuesta por un conjunto de *crazes* homogéneamente dispersas, y cuando r_y llega a un tamaño crítico se produce la propagación inestable de la fisura mediante la rotura de la estructura fibrilar de las *crazes*. La superficie de fractura resultante se puede dividir en tres zonas. La zona contigua a la fisura inicial se denomina zona de inducción de la fractura, y es aquí donde se acelera la fisura para provocar la rotura frágil del material. A continuación viene la zona rugosa, que es la consecuencia de la propagación de la fisura a través de *crazes* a diferentes posiciones. La suma de estas dos zonas representa la extensión de r_y . Finalmente se encuentra la zona lisa donde la propagación de la fisura sucede sin deformación plástica.
- 12) La diferencia de propiedades entre el PP-R1 y el PP-R6 radica en el tamaño de r_y . La diferencia de tamaños de r_y se justifica por la menor tasa de cristalinidad del PP-R1, que se traduce en una menor tensión de fluencia y en un mayor volumen de material amorfo en el que se puede nuclear el *crazing*.
- 13) El mayor tamaño de r_y del PP-R1 supone un mayor número de *crazes*, lo que se traduce en una mayor disipación de energía (mayor G_{IC}). Además, el reparto de la carga externa entre un mayor número de *crazes* hace que la carga máxima soportable por el material sea mayor (mayor K_{IC}), a lo que hay que sumar la mayor resistencia de las *crazes* del PP virgen debido a sus macromoléculas más largas.
- 14) Los resultados también confirman que el diámetro esferulítico juega un papel secundario en el comportamiento a la fractura.

- 15) La zona deformada plásticamente se desarrolla más en el interior de la probeta que en la superficie. Entre estas dos regiones existen diferencias morfológicas y en el estado tensional. Los resultados del análisis de la microindentación sugieren que la piel es menos cristalina y trabaja bajo condiciones de tensión plana, mientras que el núcleo es más cristalino y trabaja en deformación plana. Se ha comprobado que en presencia de una fisura la influencia del nivel de carga triaxial sobre el *crazing*, y consecuentemente sobre el tamaño de r_y , es superior a la ejercida por la tasa de cristalinidad.

La conclusión general es que bajo las condiciones experimental utilizadas en ésta tesis la degradación del material consiste en la reducción del peso molecular, lo que aumenta la tasa de cristalinidad, y consecuentemente aumentan la rigidez y el límite elástico, mientras que la ductilidad y la tenacidad disminuyen.

5.2 LÍNEAS FUTURAS

De las conclusiones obtenidas en esta tesis se proponen dos vías de actuación principales; 1) la revalorización del polipropileno reciclado, y 2) estudiar el reciclaje de los materiales compuestos de polipropileno.

5.2.1 Revalorización del polipropileno reciclado

Se ha comprobado que hay una pérdida de propiedades a fractura que podría ser subsanada mediante dos posibles líneas de actuación:

- 1) *La revalorización mediante la mezcla del polipropileno reciclado con materiales vírgenes.* Para ello habría que estudiar el efecto del porcentaje y del grado de polipropileno virgen añadido, así como el método de mezcla, ya que la extrusión presenta una serie de inconvenientes [MARRONE-96a] que podrían ser superados por técnicas de mezcla alternativas, como por ejemplo la técnica de disolución/precipitación [POULAKIS-97].
- 2) *La revalorización mediante la aditivación.* Esta segunda vía podría centrarse en la incorporación de agentes nucleantes de fase β -PP, ya que la presencia de esta fase cristalina mejora sustancialmente la tenacidad del polipropileno [KARGER-KOCSIS-99, MURPHY-88]. O también se podría intentar añadir un refuerzo elastomérico que mejore la tenacidad del material.

5.2.2 Reciclaje mecánico y revalorización de los compuestos de polipropileno

Como se ha comentado en la introducción teórica, el polipropileno es un material muy versátil que frecuentemente se utiliza como matriz de compuestos para aplicaciones técnicas. Esto supone que las consecuencias de su reciclaje deben ser estudiadas para poder optimizar su posterior uso como material reciclado en aplicaciones técnicas. Los resultados de la presente tesis resultarían fundamentales para justificar las variaciones de comportamiento del compuesto de polipropileno. Como en la línea anterior, en esta también se podrían plantear dos actuaciones:

- 1) *Estudio del reciclaje mecánico sobre la degradación de los compuestos de polipropileno.* Existe un gran número de variables que pueden ser objeto de estudio, por ejemplo el tipo, geometría, porcentaje o tratamiento superficial del refuerzo. El esquema a seguir en este trabajo podría ser el mismo de la presente tesis. No obstante, convendría analizar separadamente la degradación de la matriz y el refuerzo, para lo que se podría utilizar la técnica de disolución/filtrado/precipitación [POULAKIS-97b] para separar ambas fases.
- 2) *Revalorización del compuesto de polipropileno.* Como en el caso del polipropileno sin reforzar, se podría analizar la revalorización del material reciclado mediante la mezcla con materiales vírgenes.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- ABOULFARAJ-95 M. ABOULFARAJ, C. G'SELL, B. ULRICH y A. DAHOUN; *Polym.* **36** (1995) 731.
- ALBANO-98a C. ALBANO, G. SANCHEZ y A. ISMAYEL, *J. Macromol. Sci. Pur. Appl. Chem.* **35** (1998) 1349.
- ALBANO-98b C. ALBANO, L. LA ROCCA y C. APARICIO, *J. Macromol. Sci. Pur. Appl. Chem.* **35** (1998) 1363.
- ASTM D-256-69 American Society for Testing and Materials, "Test for impact resistance of plastics and electrical insulating materials", ASTM D-256, Philadelphia, 1969.
- ASTM D-638-97 American Society for Testing and Materials, "Test for tensile properties of plastics", ASTM D-638, Philadelphia, 1997.
- ASTM D-647-97 American Society for Testing and Materials, "Rec. Practice of design of molds for test specimens of plastics molding materials "ASTM D-647, Philadelphia, 1997.
- ASTM D-1238-95 American Society for Testing and Materials, "Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer "ASTM D-1238, Philadelphia, 1995.
- ASTM D-1897-81 American Society for Testing and Materials, "Standard Practice for Injection Molding Test Specimens of Thremoplastic Molding and Extrusion Materials "ASTM D-1897, Philadelphia, 1981.
- ASTM D-3417-97 American Society for Testing and Materials, "Standard Test Method for Enthapies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC)"ASTM D-3417, Philadelphia, 1997.
- ASTM D-4101-96a American Society for Testing and Materials, "Standard Specification for Propylene Plastic Injection and Extrusion Materials"ASTM D-638, Philadelphia, 1996.
- AVELLA-93 M. AVELLA, R. Dell'ERBA, E. MASTRUCELLI y G. RAGOSTA, *Polym.* **34** (1994) 2951.
- BALTA-CALLEJA-94 F. J. BALTA-CALLEJA, *Trends Polym. Sci.* **2** (1994) 419.
- BASTIDA-95 S. BASTIDA, C. MARIETA, J. I. EGUIZABAL y J. NAZABAL, *Eur. Polym. J.* **31** (1995) 643.
- BASTIDA-97 S. BASTIDA, J. I. EGUIZABAL y J. NAZABAL, *J. Appl. Polym. Sci.* **63** (1997) 1601.

- BRATCZAK-85 Z. BRATCZAK, A. GALESKI, E. MASTRUCCELLI y H. JANIK, *Polymer* **26** (1985) 1843.
- BROWN-86 N. BROWN, en "Failure of Plastics", editado por W. Brostow y R.D. Corneliussen (Hanser, Munich, 1986) Ch. 6.
- BU-88 H. S. BU, S. Z. D. CHENG y B. WUNDERLICH, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **9** (1988) 76.
- CASIRAGHI-88 T. CASIRAGHI, G. CASTIGLIONI y T. RONCHETTI, *J. Mat. Sci.* **23** (1988) 459.
- CATALINA-98 F. CATALINA, *Rev. Plas. Mod.* **75** (1998), 391.
- CHENG-95 S. Z. D. CHENG, J. J. JANIMAK y J. RODRIGUEZ, en "Polypropylene Structure, blends and composites", Vol. 1, editado por J. Karger-Kocsis (Chapman & Hall, London, 1995) Ch. 2.
- DEMIRAY-96 M. DEMIRAY y A. I. ISAYEV, *J. Eng. Appl. Sci.* **2** (1996) 1576.
- DUTTON-91 A. G. DUTTON y R. A. W. MINES, *Int. J. Fract.* **51** (1991) 187.
- EGUIZABAL-89 J. I. EGUIZABAL y J. NAZABAL, *Eur. Polym. J.* **25** (1989) 891.
- EGUIZABAL-95 J. I. EGUIZABAL y J. NAZABAL, en "Handbook of Advanced Materials Testing", editado por N. P. Cheremisinoff y P. N. Cheremisinoff (Marcel Dekker, New York, 1995) Ch. 45.
- ESIS-91 ESIS Technical Committee 4, "A testing protocol for conducting J-R curve tests on plastics", Testing protocol, Marzo 1991.
- FLORES-98 A. FLORES, J. AURREKOETXEA, R. GENSLER, H. H. KAUSCH y F. J. BALTA-CALLEJA, *Colloid. Polym. Sci.* **276** (1998) 786.
- FRIEDRICH-78 K. FRIEDRICH, *Progr. Colloid Polymer Sci.* **64** (1978) 103.
- FRIEDRICH-83 K. FRIEDRICH, en "Crazing in Polymers", editado por H. H. Kausch (Springler-Verlag, Berlin, 1983) 225.
- FRONTINI-95 P. M. FRONTINI y A. FAVE, *J. Mat. Sci.* **30** (1995) 2454.
- FUJIYAMA-95 M. FUJIYAMA, en "Polypropylene Structure, blends and composites", Vol. 1, editado por J. Karger-Kocsis (Chapman & Hall, London, 1995) Ch. 6.
- FUJIYAMA-98 M. FUJIYAMA, T. WAKINO y Y. KAWASAKI, *J. Appl. Polym. Sci.* **35** (1998) 29.
- GAHLEITNER-96 M. GAHLEITNER, J. WOLFSCHWENGER, C. BACHNER, K. BERNREITNER y W. NEISSL, *J. Appl. Polym. Sci.* **61** (1996) 649.
- GALESKI-95 A. GALESKI, en "Polypropylene Structure, blends and composites", Vol. 1, editado por J. Karger-Kocsis (Chapman & Hall, London, 1995) Ch. 4.
- GENSLER-00 R. GENSLER, C. J. G. PLUMMER, C. GREIN y H. H. KAUSCH, *Polymer* **41** (2000) 3809.
- GOL'DBERG-87 V. M. GOL'DBERG y G. E. ZAIKOV, *Polym. Degrad. Stab.* **19** (1987) 221.
- GONZALEZ-98 V. A. GONZÁLEZ GONZÁLEZ, G. NEIRA-VELÁZQUEZ y J.L.

- ANGULO SÁNCHEZ, *Polym. Degrad. Stab.* **60** (1998) 33.
- GRECO-86 R. GRECO y F. COPPOLA, *Plast. Rubber Process. Appl.* **6** (1986) 35.
- GRECO-88 R. GRECO y G. RAGOSTA, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 4171.
- GRELMANN-97 W. GRELLMANN y M. CHE, *J. Polym. Sci.* **66** (1997) 1237.
- GRELMANN-01 W. GRELMANN, S. SEIDLER y W. HESSE, en "Deformation and Fracture Behaviour of Polymers", editado por W. Grelmann y S. Seidler (Springer, Berlin, 2001) Ch. A 2.2.
- GRIFFITH-20 A. A. GRIFFITH, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A221**, (1920) 163.
- GUERRICA-ECHEVARRIA-96 G. GUERRICA-ECHEVARRIA, J. I. EGUIZABA y J. NAZABAL, *Polym. Degrad. Stab.* **53** (1996) 1.
- HERBST-96 H. HERBST, K. HOFFMAN, R. PFAENDNER y F. SITEK, en "Recycling and Recovery of Plastics", editado por J. BRANDRUP, M. BITTER, W. MICHALI y G. MENGES (Hanse/Gadner, Munich, 1996) Ch 4.2.
- HINSKEN-91 H. HINSKEN, S. MOSS J. R. PAUQUET y H. ZWEIFEL, *Polym. Degrad. Stab.* **34** (1991) 279.
- IBHADON-98 A. O. IBHADON, *J. Appl. Polym. Sci.* **69** (1998) 2657.
- INCARNATO-99 L. INCARNATO, P. SCARFATO y D. ACIERNO, *Polym. Eng. Sci.* **39** (1999) 749.
- ISHIKAWA-96 M. ISHIKAWA, K. USHUI, Y. KONDO, K. HATADA y S. GIMA, *Polymer* **37** (1996) 5375.
- JANCAR-93 J. JANCAR, A. DiANSELMO, A. T. DiBENEDETTO y J. KUCERA, *Polymer* **34** (1993) 1684.
- KALTHOFF-87 J. F. KALTHOFF, *Int. J. Fract.* **27** (1987) 277.
- KARGER-KOCSIS-95 J. KARGER-KOCSIS, en "Polypropylene Structure, blends and composites: Composites", Vol. 3, editado por J. Karger-Kocsis (Chapman & Hall, London, 1995) Ch. 4.
- KARGER-KOCSIS-97 J. KARGER-KOCSIS, J. VARGA y G. W. EHRENSTEIN, *J. Appl. Polym. Sci.* **64** (1997) 2057.
- KARGER-KOCSIS-99 J. KARGER-KOCSIS, D. E. MOUZAKIS, G. W. EHRENSTEIN y J. VARGA, *J. Appl. Polym. Sci.* **73** (1999) 1205
- KAUSCH-86 H. H. KAUSCH, en "Failure of Plastics", editado por W. Brostow y R.D. Corneliussen (Hanser, Munich, 1986) Ch. 5.
- KAUSCH-99 H. H. KAUSCH, R. GENSLER, CH. GREIN, C. J. G. PLUMMER y P. SCARAMUZZINO, *J. Macromol. Sci. Phys. B* **38** (1999) 803.
- KAUSCH-01 H. H. KAUSCH, N. HEYMANS, C. J. G. PLUMMER y P. DECROLY, "14. Matériaux polymères: Propriétés mécaniques et physique. Mise en oeuvre" (Press Polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001) Ch.10
- KINLOCH-83 A. J. KINLOCH y R. J. YOUNG, "Fracture Behaviour of Polymers"

(Applied Science Publishers, 1983)

- LAPIQUE-00 F. LAPIQUE, P. MEAKIN, J. FEDER y T. JOSSANG, *J. Appl. Polym. Sci.* **77** (2000) 2370.
- LIN-99 H. R. LIN nad C. T. LIN, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **38** (1999) 1031.
- LIU-97 Y. LIU, C. H. L. COLIN, R. W. TRUSS y N. J. CALOS, *Polymer* **38** (1997) 2797.
- LONG-95 Y. LONG, R. A. SHANKS y Z. H. STACHURSKI, *Prog. Polym. Sci.* **20** (1995) 651.
- MARRONE-96a M. MARRONE y F. P. LA MANTIA, *Polymer Recycling* **2** (1996) 9.
- MARRONE-96b M. MARRONE y F. P. LA MANTIA, *Polymer Recycling* **2** (1996) 17.
- MARTINEZ-88 A.B. MARTINEZ, "Técnicas de Impacto de Materiales Plásticos y Compuestos" (Ed. UPC, Barcelona, 1988).
- MARTINEZ-94a A.B. MARTINEZ, J. ARNAU, M. SANCHEZ y M. R. DIAZ, *Información Tecnológica* **5** (1994) 11.
- MARTINEZ-94b A.B. MARTINEZ, J. ARNAU, O. SANTANA y A. GORDILLO, *Información Tecnológica* **5** (1994) 19.
- MARTINEZ-94c A.B. MARTINEZ, J. ARNAU, M. LI. MASPOCH y J. I. VELASCO, *Información Tecnológica* **5** (1994) 33.
- MATHOT-94 V. B. F. MATHOT, "Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers" (Hanser, Munich, 1994).
- MIANNAY-98 D. P. MINNAY, "Fracture mechanics" (Springer, New York, 1998).
- MONASSE-95 B. MONASSE y J. M. HAUDIN, en "Polypropylene Structure, blends and composites", Vol. 1, editado por J. Karger-Kocsis (Chapman & Hall, London, 1995) Ch. 1.
- MOORE-96 E. P. MOORE y G. A. LARSON, en "Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications", editado por E. P. MOORE (Hanser/Gadner, Munich, 1996), Ch. 7.
- MURPHY-88 M. W. MURPHY, K. THOMAS, y J. M. BEVIS, *Plast. Rubb. Procces. Appl.* **9** (1988) 3.
- NARISAWA-87 I. NARISAWA, *Polym. Eng. Sci.* **27** (1987) 41.
- NGUYEN-93 N. NGUYEN, L. WEBER y L. P. HEBERT, *ANTEC'93* (1993) 3432.
- NITTA-99 K. H. NITTA y M. TAKAYANAGI, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **37** (1999) 357.
- OLLEY-82 R. H. OLLEY y D. C. BASSETT, *Polymer* **23** (1982) 1707.
- OLLEY-89 R. H. OLLEY y D. C. BASSETT, *Polymer* **30** (1989) 399.
- OUDET-93 C. OUDET, "Polymères: Structure, et propriétés" (Masson, Paris, 1993)
- OUEDERNI-95 M. OUEDERNI y P. J. PHILLIPS, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **33** (1995) 1313.

- PAPASPYRIDES-96 C. D. PAPASPYRIDES y J.G. POULAKIS, en "The Polymeric Materials Encyclopedia", editado por J.C. Salomone (CRC Press, Inc, 1996) 7403.
- PASCOE-86 K. J. PASCOE, en "Failure of Plastics", editado por W. Brostow y R.D. Corneliussen (Hanser, Munich, 1986) Ch. 7.
- PATKAR-93 M. PATKAR y S. A. JABARIN, *J. Appl. Polym. Sci.* **47** (1993) 1749.
- PHILLIPS-95 R. A. PHILLIPS y M. D. WOLKOWICZ, en "Polypropylene Handbook; Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications" editado por E. P. Moore, Jr. (Hanser/Gardner Publications, Cincinnati, 1996) Ch 3.
- PORTER-85 R. S. PORTER y A. CASALE, *Polym. Eng. Sci.* **25** (1985) 129.
- POULAKIS-97 J. G. POULAKIS y C. D. PAPASPYRIDES, *Resources, Conservation and Recycling* **20** (1997) 31.
- POULAKIS-97b J. G. POULAKIS, P. C. VARELIDIS y C. D. PAPASPYRIDES, *Adv. Polym. Techn.* **16** (1997) 313.
- RUBIN-72 I. I. RUBIN, "Injection Molding ; Theory and Practice" (John Wiley & Sons, New York, 1972).
- SAWYER-96 L. C. SAWYER y D. T. GRUBB, "Polymer Microscopy" (Chapman & Hall, London, 1996).
- SCHÜCKHER-68 F. SCHÜCKHER, en " Quantitative Microscopy", editado por R. DeHOFF y F. N. RHINES (McGraw-Hill, New York, 1968) Ch. 7.
- SCHULTZ-84 J. M. SCHULTZ, *Polym. Eng. Sci.* **24** (1984) 770.
- SEILER-96 E. SEILER, en "Recycling and Recovery of Plastics", editado por J. BRANDRUP, M. BITTER, W. MICHALI y G. MENGES (Hanse/Gadner, Munich, 1996) Ch 7.4.
- SCOTT-84 G. SCOTT, *Polym. Eng. Sci.* **24** (1984) 1007.
- SHARPLES-66 A. SHARPLES, "Introduction to Polymer Crystallization" (Edwar Arnold, London, 1966).
- SO-88 P. K. SO, en "Engineering Materials Handbook; Engineering Plastics, Volume 2" editado por ASM international (1988) p.805.
- SUGIMOTO-95 M. SUGIMOTO, M. ISHIKAWA y K. HATADA, *Polymer* **36** (1995) 3675.
- TIGANIS-96 B. E. TIGANIS, R. A. SHANKS y Y. LONG, *J. Appl. Polym. Sci.* **59** (1996) 663.
- TJONG-96a S. C. TJONG, J. S. SHEN y R. K. Y. LI, *Polymer* **37** (1996) 2309.
- TJONG-96b S. C. TJONG, J. S. SHEN y R. K. Y. LI, *Polym. Eng. Sci.* **36** (1996) 100.
- VACCARO-97 E. VACCARO, A. T. DIBENEDETTO y S. J. HUANG, *J. Appl. Polym. Sci.* **63** (1997) 275
- VALENZA-88 A. VALENZA y F. P. LA MANTIA, *Polym. Deg. Stab.* **20** (1988) 63.
- van der WAL-96 A. van der WAL, Tesis doctoral, University of Twente, 1996.

- van der WAL-98 A. van der WAL, J.J. MULDER, H.A THUIS y R. J. GAYMANS, *Polymer* 39 (1998) 5467.
- VARGA-92 J. VARGA, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 2557.
- VARGA-95 J. VARGA, en "Polypropylene Structure, blends and composites", Vol. 1, editado por J. Karger-Kocsis (Chapman & Hall, London, 1995) Ch. 3.
- VELASCO-96 J. I. VELASCO, Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, 1996.
- VINCI-96 M.VINCI y F. P. LA MANTIA, *J. Polym. Eng.* 16 (1996) 203.
- VU-KHAN-90 T. V. KHAN y B. FISA, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 13 (1990) 11.
- WAY-74 J. L. WAY, J. R. ATKINSON y J NUTTING, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 293.
- WILLIAMS-75a J. G. WILLIAMS y M. PARVIN, *Int. J. Fract.* 11 (1975) 963.
- WILLIAMS-75b J. G. WILLIAMS y M. PARVIN, *Int. J. Fract.* 10 (1975) 1883.
- WILLIAMS-87 J. G. WILLIAMS, "Fracture Mechanics of Polymers" (Ellis Horwood, Chichester, 1987).
- XU-01 T. XU, J. YU y Z. JIN, *Mat. and Design*, 22 (2001) 27.
- YING-91 Q. YING, Y. ZHAO y Y. LIU, *Makromol. Chem.* 192 (1991) 1041.
- YOUNG-91 R. J. YOUNG y P. A. LOVELL, "Introduction to Polymers" (2nd edition, Chapman & Hall, London, 1991), p.369.

**ANEXO 1. PUBLICACIONES
DERIVADAS DE ESTA TESIS**

Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene

J. AURREKOETXEA*, M. A. SARRIONANDIA, I. URRUTIBEASCOA

Departement of Mechanics, Faculty of Engineering, Mondragon Unibertsitatea, 20500 Mondragon, Spain

M. LI. MASPOCH

Dept. Ciència dels Materials i Eng. Met. Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain

Polypropylene (PP) was injection moulded several times to mimic the effect of recycling procedures. The influence of the recycling was studied by following changes in chemical structure, melt viscosity, crystallisation behaviour, and tensile and fracture properties. The main effect of recycling is the lowering of the melt viscosity, which is attributed to molecular weight decrease. Recycled PP exhibits greater crystallisation rate, higher crystallinity and equilibrium melting temperature than those measured for virgin PP. Elastic modulus and yield stress increase with the number of recycling steps. However, elongation at break and fracture toughness decrease. © 2001 Kluwer Academic Publishers

1. Introduction

The last thirty years have seen plastic materials usage grow to the point where they are now an important part of society. This rapid development has coincided with the equally dramatic rise of what is commonly referred to as the 'green movement'. This increased environmental awareness means that now, more than ever, industry has to be concerned with waste-disposal strategies. Traditional methods concentrated largely on disposal in landfill sites. This option is becoming increasingly unpopular, with legislation being introduced to limit its scope and encourage the introduction of environmentally more acceptable options such as recycling.

There are four main approaches to plastics recycling; primary, secondary, tertiary and quaternary recycling [1]. Primary recycling focuses on clean, uncontaminated, single type scrap from processing operations. Secondary recycling aims at the management of mixtures of plastic wastes. Tertiary or chemical recycling has been defined as the cleavage of polymer chains to make chemical products of lower molecular weight distribution or even to recover the original monomer which can be used for another complete cycle of polymerisation. Finally, quaternary recycling comprises the utilisation of plastic wastes as energy sources.

The knowledge of degradation origins and loss of properties is of great importance in order to determine things such as the number of cycles that a polymer might undergo, the most effective experimental techniques to characterise the recycled polymer, the most suitable additives to control degradation, or the conditions under which the polymer will not degrade. Moreover, a usual way to reuse recycled polymers is by blending them

with the same virgin polymer [2] to obtain materials with intermediate properties.

This work is included in a study of the fracture behaviour of blends of virgin and recycled PP prepared by the dissolution/precipitation technique [3]. In this paper, PP has been processed up to ten times by injection moulding. The main purpose is to determine the effect that successive temperature and shear-stress cycles inherent in melt-recycling have on the chemical and molecular structure, melting and crystallisation behaviour, mechanical properties and fracture toughness. The influence of recycling on the structure and mechanical properties of PP has been partially studied [4–9].

2. Experimental procedure

2.1. Materials and specimen preparation

For this investigation an injection grade isotactic polypropylene (PP) homopolymer (SM6100, Montell) was used. To simulate the recycling steps, PP was processed in a Battenfeld BA 600CDC injection-moulding machine, and the tensile test specimens obtained were granulated in a knife mill for the next recycling step. This procedure was repeated up to ten times. A melt temperature of 200°C and a cooling time of 20 s were used in accordance with practice ASTM D-4101-96a. The injection pressure was fixed at 594 bar following the procedure described in ASTM D-1897-81. The injection time and the screw rotation rate used were 0.43 s and 200 rpm respectively. These injection parameters were maintained for all the recycling steps. The material code is PP-R_x, where *x* indicates the number of

* Author whom all correspondence should be addressed.

injection moulding cycles, and 0 represents the virgin material (pellets). There are no results of mechanical and fracture tests for PP-R0 since the preparation of the specimens implies the injection moulding of the pellets.

Tensile test specimens (ASTM D-638-97, type I) have been obtained as described above. For each recycling step prismatic bars (ASTM D-647) with 12.7 mm × 6.35 mm × 127 mm dimensions were also injection moulded. These bars were cut to 12.7 mm × 6.35 mm × 63.5 mm dimensions and notched to obtain single-edge notched bend (SENB) specimens for impact tests. Crack (a) to depth (W) ratio between 0.3 and 0.54 were used. A pre-crack was also introduced by sliding a fresh razor blade over the tip of the notch. The final value of the notch depth was measured after fracture by using an optical microscope. The specimens were annealed in a fan-assisted oven for 3 h at 145°C (tensile specimen) and 150°C (fracture specimen).

2.2. Characterisation of the microstructure

The Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis was carried out in order to study any change in the chemical structure, using a Nicolet FTIR-460 spectrophotometer.

The measurements of Melt Flow Index (MFI) were done with a CEAST 6540/010 equipment according to the test conditions of ASTM D-1238-95: 230°C; load 2160 g. MFI is a measure of the fluidity of the material and is strongly influenced by the weight-average molecular weight (M_w). For this reason MFI can be used to obtain rapid information about the change of the molecular characteristics of the PP due to repeated recycling events.

Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out with a Perkin-Elmer DSC7 thermal analyser under nitrogen atmosphere. Microtomed sections of tensile specimens were used as samples. According to ASTM D-3417-97 the samples typically weighed between 5.5 and 6 mg.

The Avrami analysis method was used to study the kinetics of isothermal crystallisation [10]. DSC samples were maintained as melt at 230°C for 5 minutes. At this temperature self-seeded nuclei disappear because the annealing temperature is higher than the equilibrium melting temperature (T_m^0) of PP (the highest estimation of T_m^0 is 220°C [11]). An isothermal crystallisation temperature (T_c) range from 124 to 134°C was chosen in order to ensure that there is no possible crystallisation occurring during the cooling from the melt to T_c . The cooling rate was 45°C/min.

After each isothermal crystallisation, DSC samples were heated from 50 to 200°C at a heating rate of 10°C/min with the aim of determining the melting peak temperature (T_m) and the degree of crystallinity (X_c). By plotting T_m against T_c , it is possible to obtain a linear plot, which, using the Hoffman-Weeks equation, allowed extrapolation to the point where $T_m = T_c$, i.e., to the equilibrium melting temperature [12]:

$$T_m = T_m^0(1 - 1/\gamma) + T_c/\gamma \quad (1)$$

where γ is the proportionality factor between initial and final lamellar thickness.

The degree of crystallinity (X_c) of the isothermally crystallised samples were calculated using the following equation:

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \quad (2)$$

where ΔH_f is the heat of fusion, derived from the area between the measured curve and the base line in the region of the peak, and ΔH_f^0 is the enthalpy of fusion of a completely crystalline isotactic PP, taken to be 207.1 J/g [13].

The apparent crystallisation temperature (T_{app}) was calculated by taking the peak temperature of crystallisation exotherm. The PP sample was heated to 230°C at a rate of 200°C/min and held for 5 minutes to ensure complete melting. It was then cooled to 50°C at a rate of 10°C/min.

2.3. Mechanical properties

Tensile tests (ASTM D-638-97) were performed on an Instron 4206 standard testing machine at a crosshead speed of 50 mm/min and at room temperature. Elastic deformations were measured by an Instron strain gage extensometer, model No. A1439-1007, having a gage length of 50 mm. A minimum of five specimens was tested for each material.

SENB specimens were tested on a CEAST instrumented Charpy impact pendulum, equipped with a data acquisition unit. Impacting of the specimens occurred under the following conditions: mass of the striker = 2.182 kg, $v = 0.57$ m/s, room temperature, span 50.8 mm. The impact data were analysed according to the linear elastic fracture mechanics approach [14]. The fracture toughness (K_{IC}) was calculated by means of the equation

$$K_{IC} = \frac{3}{2} \cdot \frac{F_{max} \cdot S}{B \cdot W} \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^{1/2} \cdot Y\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3)$$

where F_{max} is the maximum load; S the span; B and W are the thickness and the width of the specimen, respectively; a is the initial crack length and $Y(a/W)$ a calibration factor depending on the specimen geometry.

For the determination of the critical strain energy release rate (G_{IC}), the following equation was used

$$G_{IC} = \frac{U_c}{BW\phi} \quad (4)$$

where U_c is the fracture energy and ϕ is a calibration factor which depends on the length of crack and the size of the sample.

Table I shows a summary of the experimental techniques and samples preparation.

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of the microstructure

In general, during recycling the macromolecules are submitted to high temperatures and intensive shearing which promote thermal, mechanical, oxidative or combinations of these degradation mechanisms. The presence of tertiary carbons in the chemical structure of PP induces a rapid oxidation [5]. Fig. 1 contains the FTIR spectrum of the virgin (PP-R0) and ten times recycled

TABLE I Summary of the experimental techniques and sample preparation

Experimental technique	Information	Specimen	Observations
FTIR	Chemical structure	Granulate	
MFI	Indirect measure of molecular weight	Granulate	
DSC	<ul style="list-style-type: none"> • Kinetics of crystallisation • Degree of crystallinity • Apparent crystallisation temperature 	Microtomed section of the tensile specimens	<ul style="list-style-type: none"> • Before crystallisation samples held at 230°C for 5 min. • Dynamic tests; heating/cooling rate 10°C/min.
Tensile test	$E, \sigma_y, \epsilon_y, \sigma_b, \epsilon_b$	ASTM D-638-97, type I	Annealing 3 h at 145°C
Impact test	K_{IC}, G_{IC}	SENB	Annealing 3 h at 150°C

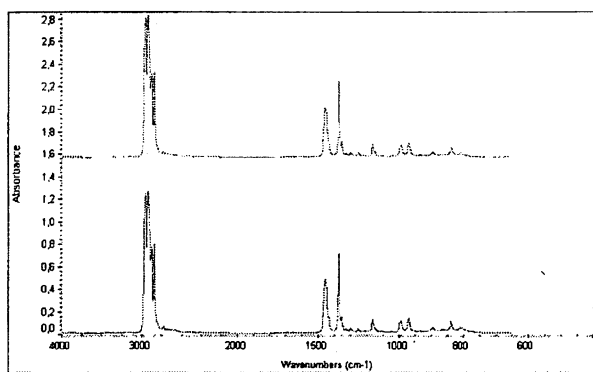


Figure 1 FTIR spectrum of PP-R0 (upper) and PP-R10 (lower).

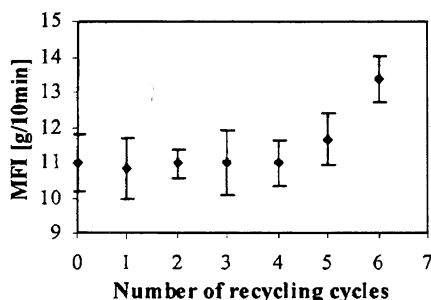


Figure 2 Melt Flow Index (MFI) as a function of recycling cycles.

(PP-R10) PP. The lack of variation proves that there are almost no oxidative reactions during the recycling. This behaviour is probably due to the absence of oxygen within the polymer melt.

In Fig. 2 MFI is reported as a function of the number of recycling steps. MFI remains constant up to four cycles, showing an increasing tendency from the fifth cycle. The absence of changes from PP-R0 to PP-R4 is probably due to the presence of stabilisers. The fact that PP degradation starts at the fifth recycling step points out that the previous processing events exhausted the stabiliser required to prevent degradation.

The absence of changes in the chemical structure (Fig. 1) and the increase of the MFI suggest that chain scission, and not oxidation, is the dominant degradation mechanism under the experimental conditions.

Heating DSC curves (Fig. 3) show always a single peak around 164°C, indicating that all the samples have α -form structure [15].

The experimental melting temperature (T_m) is not a material constant; for this reason the equilibrium

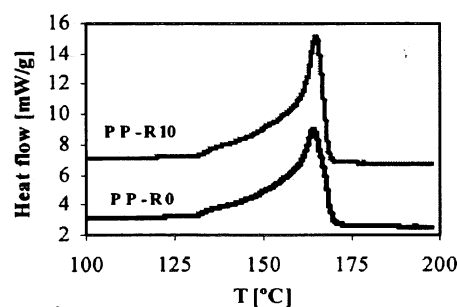


Figure 3 Heating DSC curves for PP-R0 and PP-R10; PP-R10 curve is shifted vertically.

melting temperature (T_m^0) has been studied. This corresponds to the temperature at which a crystal of the polymer of infinite size heated infinitely slowly melts, and is a true reflection of a polymer's microstructure. T_m^0 as a function of the number of recycling events is plotted in Fig. 4a. T_m^0 is practically constant up to four recycling cycles. PP-R5, PP-R6 and PP-R10 samples have higher and also constant T_m^0 . Even if there are no data for samples going from PP-R7 to PP-R9, it could be assumed that their T_m^0 values are very similar to those of PP-R5, PP-R6 and PP-R10. Fig. 4b shows the proportionality factor (γ) for the virgin and recycled PP samples. The proportionality factor decreases for recycled polymers, indicating that the crystal dimensions increase due to recycling. However, it seems that after five recycling steps the lamellar thickness reaches an upper limit, which agrees well with the results referring to the maximum equilibrium melting temperature. Therefore, the observed reduction of the molecular weight with recycling increases the mobility and the ability to fold of the chains [16], allowing the formation of thicker lamellae, and consequently T_m^0 increases.

The analysis of the crystallisation of a polymer is of great importance in understanding structure/properties relationships. The crystallisation isotherms (Fig. 5) have been processed by Avrami's equation between 0.1% and 30% of the final degree of crystallinity. Incubation period is defined as the time interval required at a supercooled state before the critical equilibrium nucleus dimension is established [10], and the induction time is defined as the time to reach the point at which the weight fraction of solid can be detected experimentally to differ from zero, and this is given an arbitrary value of 0.1%. Moreover, the Avrami analysis is likely

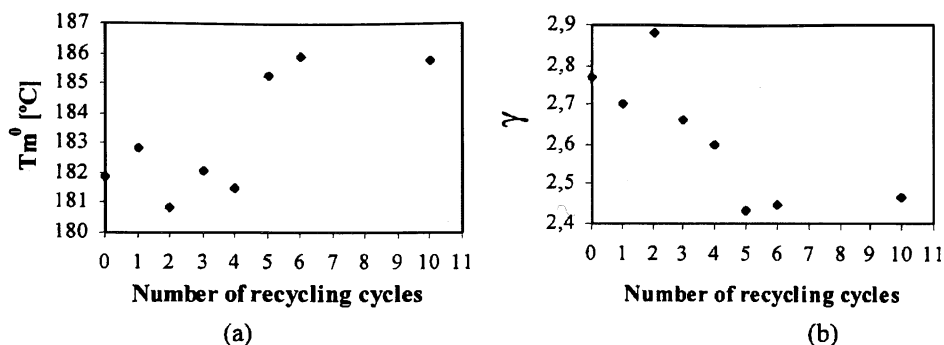


Figure 4 Equilibrium melting temperature (T_m^0) and proportionality factor (γ) of virgin and recycled PP.

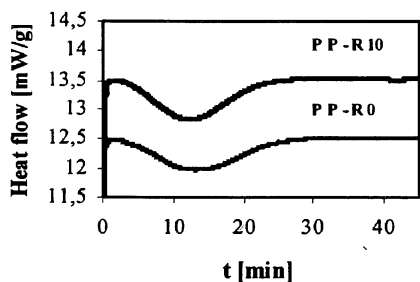


Figure 5 Isothermal crystallisation curves for PP-R0 and PP-R10 ($T_c = 128^\circ\text{C}$); PP-R10 curve is shifted vertically.

to fit the observed data adequately for the initial 30% of the crystallisation, where secondary crystallisation do not occur [17].

Fig. 6 shows the values of the Avrami exponent, n , (Fig. 6a) and the kinetics constant, k , (Fig. 6b) for samples crystallised isothermally at 128°C . Avrami exponent (n) is a combined function of the number of dimensions in which growth takes place, and also of the order of the time-dependence of the nucleation process, and should assume integer values. However, it is frequently found by the experimental data that the Avrami exponent takes values between 2.4 and 3.6 [15]. The results for n are between these values, and since n is similar for all samples, the mechanism of crystallisation is not affected by the recycling. The kinetics constant (k) depends on nucleation and growth rates. Under isothermal conditions the growth rate is constant up to high degrees of conversion [15], so k is indicative of the nucleation rate. The increase of k with recycling is probably due to the greater degree of supercooling ($\Delta T = T_m^0 - T_c$), since the crystallisation temperature is the same for all the samples (128°C) but T_m^0 is higher

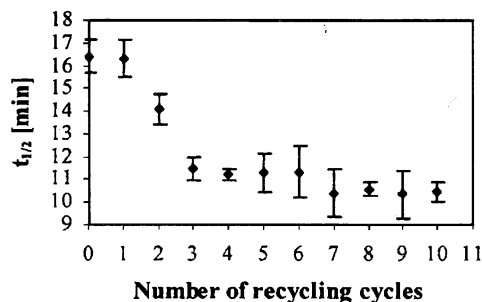


Figure 7 Evolution of the crystallisation half-time ($t_{1/2}$) with recycling cycles.

for the more degraded materials. As ΔT increases the number of active heterogeneous nuclei increases, causing rate to increase.

Crystallisation kinetics of virgin and recycled materials have been studied by the crystallisation half-time ($t_{1/2}$), since the inverse of $t_{1/2}$ is proportional to the rate of crystallisation. The crystallisation half-time is the time required for the material to reach 50% of its final crystallinity. Fig. 7 shows the variation of $t_{1/2}$ with the number of recycling events. The decrease of $t_{1/2}$ indicates an increase in the crystallisation rate (\dot{X}). The increase in \dot{X} with decreasing molecular weight is a general finding confirmed by many researchers [2, 6, 17]. The factor controlling the nucleation and growth rates is not so much temperature itself, as the extent to which the crystallisation temperature lies below the equilibrium melting temperature. The reduction of ΔT produces a decrease in \dot{X} . Thus, the increase in \dot{X} with increasing the number of recycling cycles is partly due to the reduction of the molecular weight, and partly to the higher apparent degree of supercooling.

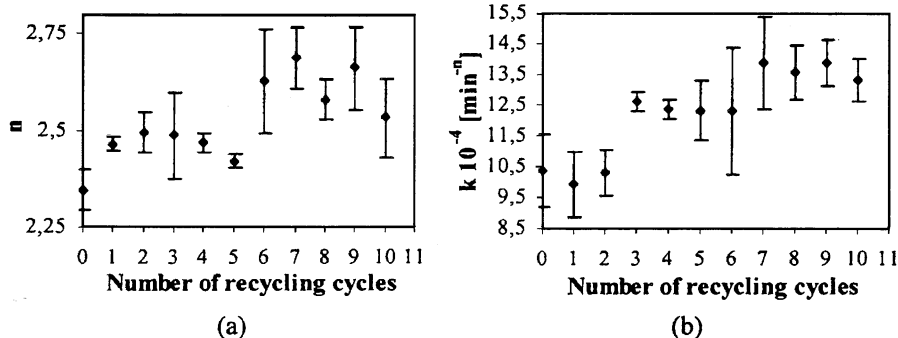


Figure 6 Variation of the Avrami exponent (n) and kinetics constant (k) with the number of recycling events.

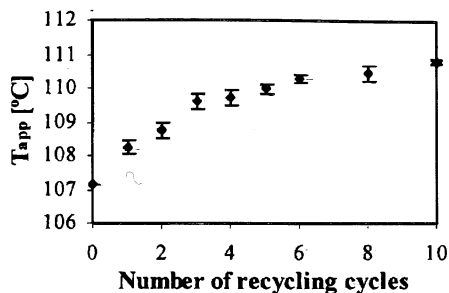


Figure 8 Apparent crystallisation temperature (T_{app}) as a function of the recycling cycle.

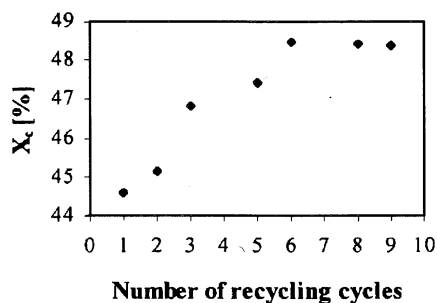


Figure 9 Degree of crystallinity (X_c) of the virgin and recycled PP.

The apparent crystallisation temperature (T_{app}) increases slightly with recycling (see Fig. 8). Recycling a polymer several times introduces impurities. The pre-existing foreign surfaces (impurities) greatly reduce the free enthalpy of the formation of a critical nucleus. This lowers the critical size of the nucleus and results in the formation of heterogeneous nuclei at higher apparent crystallisation temperature [18].

The degree of crystallinity increases with recycling (Fig. 9). As molecular weight diminishes chain mobility increases and crystallisation occurs in a more and more ordered way. Hence the amount of developed crystallinity tends to increase.

3.2. Mechanical properties

The mode of failure of tensile specimens is as follows (see Fig. 10); there is some initial stress-whitening up to the yield point; as soon as this is reached the deformation occurs by necking and finally by fibrillar fracture.

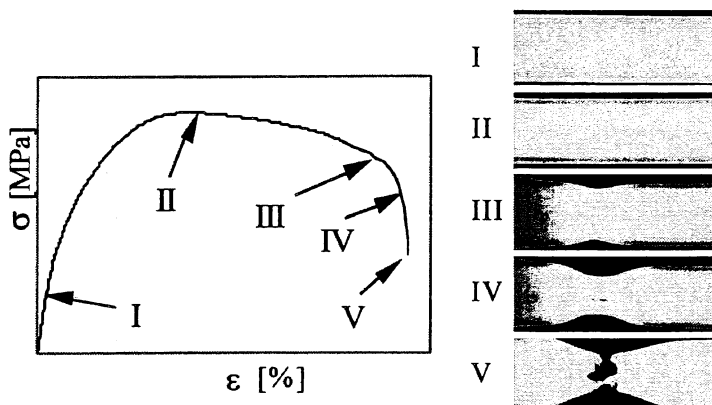


Figure 10 Typical stress-strain tensile curve; elastic deformation (I), stress-whitening (II), necking (III), fibrillation (IV) and fracture (V).

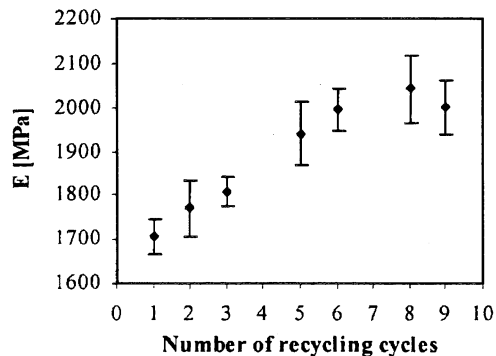


Figure 11 Elastic modulus (E) of the virgin and recycled PP as a function of the number of cycles.

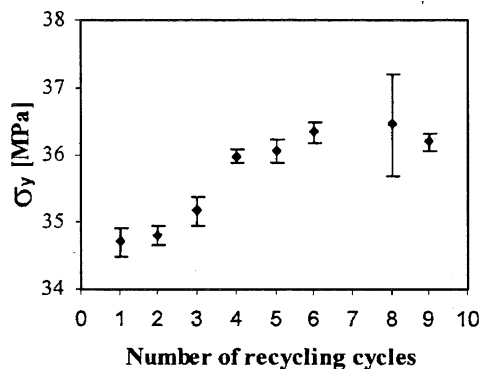


Figure 12 Yield stress (σ_y) after different number of recycling cycles.

The elastic modulus as a function of the number of recycling cycles is plotted in Fig. 11. The modulus increases slightly with recycling due to the higher crystallinity of the recycled PP. The flexibility of a plastic depends basically on the ability of its segments to rotate. Crystalline structures hinder such rotations; therefore, a crystalline material is significantly stiffer than the equivalent plastic in its amorphous condition.

The yield stress (σ_y) increases slightly with recycling (see Fig. 12). As for the modulus, the increase in σ_y is related to the higher crystallinity of the recycled materials. At room temperature the amorphous phase of the PP is above the glass transition temperature (soft), and the crystalline region is below its melting point (stiff), so the higher the crystallinity is the higher material's σ_y is [19].

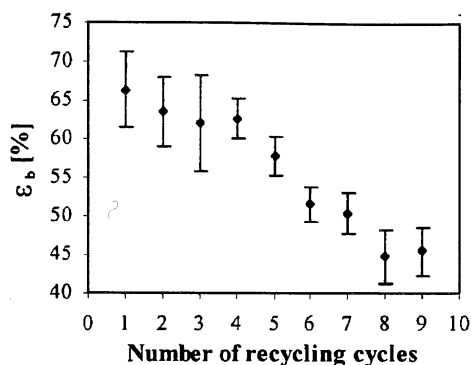


Figure 13 Elongation at break (ϵ_b) plotted against the number of recycling cycles.

The yield strain is practically constant with recycling (9%). The whitening of the necked region of the tensile yielded PP specimens is associated with the presence of a large amount of micro-voids and a highly fibrillar morphology [20].

The elongation at break (ϵ_b) for virgin and recycled PP is seen in Fig. 13. ϵ_b is practically constant up to four recycling steps, and decreases with recycling above this point. This decreasing is related to the higher crystallinity of the recycled PP [21] and to the reduction of the molecular weight with repeated processing cycles. Lower molecular weight inserts more chain ends into the structure, resulting in fewer chains completely integrated into the crystal to sustain stress during tensile loading, causing failure at lower elongation. Moreover, shorter molecules have less entangling and less C-C linkages to stretch.

The break stress is practically constant (22.6 ± 1.6 MPa) up to ten recycling steps. As is shown in Fig. 14, K_{IC} and G_{IC} decrease with recycling. In this paper only the results for PP-R1, PP-R2, PP-R4 and PP-R6 are reported in order to show the effect of recycling on the fracture parameters. Nevertheless, a more exhaustive study is actually being carried out.

Tie-molecules act as local transmitters of stress among lamellae and are broken during deformation and fracture. The density of tie-molecules being incorporated in at least two crystalline lamellae (intraspherulitic link) and also the number of those connecting the spherulites (interspherulitic link) increase with molecular weight [22, 23]. Furthermore, an increment in the molecular weight enhances the probability of chain entanglements in the amorphous phase [22, 23],

resulting in a more connected structure. At increasing molecular weight, a higher elongation at break of fibrils is observed [24], increasing the energy required for crack propagation, and consequently improving fracture toughness. The concentration of the tie-molecules can also be varied by the crystallisation temperature [23, 24]. As the crystallisation temperature is lowered the material becomes more and more compact, since the degree of connection between lamellae and spherulites increases. This is due to the fact that at lower T_c , the nucleation and density rates, as well as the overall crystallisation rate, increase. This effect trends to freeze somewhat the melt configuration of the molecules, allowing only for local lamellae formation. This provides in the fully crystallised sample a number of tie-molecules between lamellae which is higher the lower is T_c . Thus, it could be assumed that the tie-molecule density decreases with recycling due to shorter molecules and higher crystallisation temperatures.

The lowering of the toughness with recycling may also be due to the increase in yield stress [25] (see Fig. 12). It has been reported that the fibrillated damage zone ahead of the notch can be initiated more easily in a lower-yield-stress material [26], and that the amount of dissipated energy is proportional to the extension of this plastic zone, whose size depends on the yield stress of the material [27].

4. Conclusion

The effects of recycling on the structure and mechanical properties of isotactic polypropylene have been investigated. The absence of changes in the chemical structure and the increase of the MFI suggest that chain scission, and not oxidation, is the dominant degradation mechanism under the experimental conditions.

The observed reduction of the molecular weight with recycling increases the mobility and the ability to fold of the chains, allowing the formation of thicker lamellae and higher degree of crystallinity. The crystallisation rate also increases with recycling due to the shorter molecules and higher apparent degree of supercooling.

The higher elastic modulus and yield stress of the recycled PP seems to be correlated with higher degree of crystallinity, and the lower elongation at break with the decrease of the molecular weight. Fracture toughness also decreases for the recycled materials due to the higher yield stress and the lower tie-molecule density.

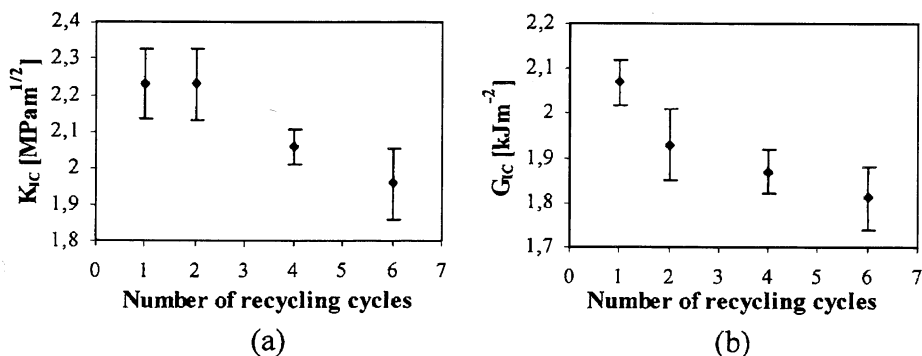


Figure 14 Effect of recycling on (a) fracture toughness (K_{IC}) and (b) strain energy release rate (G_{IC}).

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr. O. Santana of Centre Català del Plàstic for his help with the fracture tests, and to Mr. R. Rodríguez and Dr. A. M. Zaldua of Lea-Artibai for their assistance with FTIR analysis.

References

1. C. D. PAPASPYRIDES and J. G. POULAKIS, in "The Polymeric Materials Encyclopedia," edited by J. C. Salomone (CRC Press, Inc, 1996) p. 7403.
2. M. MARRONE and F. P. LA MANTIA, *Polymer Recycling* **2** (1996) 9.
3. J. G. POULAKIS and C. D. PAPASPYRIDES, *Resources, Conservation and Recycling* **20** (1997) 31.
4. V. A. GONZÁLEZ GONZÁLEZ, G. NEIRA-VELÁZQUEZ and J. L. ANGULO SÁNCHEZ, *Polym. Degrad. Stab.* **60** (1998) 33.
5. F. CATALINA, *Rev. Plas. Mod.* **75** (1998), 391.
6. B. E. TIGANIS and R. A. SHANKS, Y. LONG, *J. Appl. Polym. Sci.* **59** (1996) 663.
7. Q. YING, Y. ZHAO and Y. LIU, *Makromol. Chem.* **192** (1991) 1041.
8. M. MARRONE and F. P. LA MANTIA, *Polymer Recycling* **2** (1996) 17.
9. H. HINSKEN, S. MOSS, J.-R. PAUQUET and H. ZWEIFEL *Polym. Degrad. Stab.* **34** (1991), 279.
10. Y. LONG, R. A. SHANKS and Z. H. STACHURSKI, *Prog. Polym. Sci* **20** (1995) 651.
11. J. VARGA, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 2557.
12. M. PATKAR and S. A. JABARIN, *J. Appl. Polym. Sci.* **47** (1993) 1749.
13. H. S. BU, S. Z. D. CHENG and B. WUNDERLICH, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **9** (1988) 76.
14. J. G. WILLIAMS, "Fracture Mechanics of Polymers" (Ellis Horwood, Chichester, 1987).
15. J. VARGA, in "Polypropylene Structure, Blends and Composites," Vol. 1, edited by J. Karger-Kocsis (Chapman & Hall, London, 1995) Ch. 3.
16. M. GAHLEITNER, J. WOLFSCHWENGER, C. BACHNER, K. BERNREITNER and W. NEISSL, *J. Appl. Polym. Sci.* **61** (1996) 649.
17. A. SHARPLES, "Introduction to Polymer Crystallization" (Edwar Arnold, London, 1966).
18. A. GALESKI, in "Polypropylene Structure, Blends and Composites," Vol. 1, edited by J. Karger-Kocsis (Chapman & Hall, London, 1995) Ch. 4.
19. N. BROWN, in "Failure of Plastics," edited by W. BROSTOW and R. D. CORNELIUSSEN (Hanser, Munich, 1986) Ch. 6.
20. Y. LIU, C. H. L. COLIN, R. W. TRUSS and N. J. CALOS, *Polymer* **38** (1997) 2797.
21. R. GRECO and F. COPPOLA, *Plast. Rubb. Process. Applic.* **6** (1986) 35.
22. J. KARGER-KOCSIS, in "Polypropylene Structure, Blends and Composites: Composites," Vol. 3, edited by J. Karger-Kocsis (Chapman & Hall, London, 1995) Ch. 2.
23. A. O. IBHADON, *J. Appl. Polym. Sci.* **69** (1998) 2657.
24. R. GRECO and G. RAGOSTA, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 4171.
25. M. SUGIMOTO, M. ISHIKAWA and K. HATADA, *Polymer* **36** (1995) 3675.
26. S. C. TJONG, J. S. SHEN and R. K. Y. LI, *ibid.* **37** (1996) 2309.
27. J. JANCAR, A. DIANSELMO, T. DIBENEDETTO and J. KUCERA, *ibid.* **34** (1993) 1684.

Received 5 October 2000
and accepted 12 January 2001

Fracture behaviour of virgin and recycled isotactic polypropylene

J. AURREKOETXEA*, M. A. SARRIONANDIA, I. URRUTIBEASCOA
*Departement of Mechanics, Faculty of Engineering, Mondragon Unibertsitatea,
20500 Mondragon, Spain
E-mail: jaurrekoetxea@eps.muni.es*

M. LI. MASPOCH
*Dept. Ciència dels Materials i Eng. Met. Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de
Catalunya, C/Colom 114, 08222 Terrassa, Barcelona, Spain*

Fracture behaviour of virgin and six times recycled isotactic polypropylene (PP) has been studied. Instrumented Charpy impact tests have been carried out to characterise the fracture parameters and scanning electron microscopy was used to study the fracture surfaces. Recycled PP presents slightly smaller spherulites and lower fracture toughness than virgin one. Fractography analysis reveals that crazing is the dominant fracture micromechanism for both materials, and that the difference in fracture toughness is a consequence of the smaller plastically deformed volume at the notch tip of the recycled polypropylene. © 2001 Kluwer Academic Publishers

1. Introduction

The last thirty years plastic materials consumption, and consequently plastic waste production, has experienced a spectacular growth. Furthermore, the environmental awareness has also risen to the point that waste is perceived as a problem of today's society. Thus, now more than ever, industry has to be concerned with waste reduction strategies. It is well known that reprocessing, also called primary recycling [1], is carried out extensively in the plastic industry. Primary recycling focuses on clean, uncontaminated, single type scrap from processing operations.

The fact that polypropylene (PP) is a polymer with a high production volume makes recycling especially interesting for economical and environmental reasons. PP undergoes severe thermo-mechanical degradation phenomena during processing due to the effect of high temperatures and intensive shearing [2–6]. In a previous paper [7] the effects of recycling on the structure and the mechanical properties of isotactic polypropylene were investigated. The absence of changes in the chemical structure and the increase of the Melt Flow Index (MFI) suggested that chain scission, and not oxidation, was the dominant degradation mechanism under the experimental conditions. The observed reduction of the molecular weight with recycling increased the mobility and the ability to fold of the chains, allowing the formation of thicker lamellae and higher degree of crystallinity. The crystallisation rate and the apparent crystallisation temperature also increased with recycling.

The aim of this paper has been to determine the effects of recycling on the fracture behaviour of PP.

The fracture behaviour of a material, which depends among others on morphological variables, sets limits both to design and safety of engineering components. In the present work, six times injection moulded PP has been taken as the representative recycled PP. Changes in spherulitic morphology were studied. Fracture behaviour of the virgin and recycled material was characterised by instrumented Charpy impact tests. In order to obtain further information about the extent of plastic deformation and mode of failure, fracture surfaces were studied by scanning electron microscopy.

2. Experimental procedure

2.1. Materials and specimen preparation

For this investigation a commercial isotactic polypropylene (PP) homopolymer injection grade (SM6100, Montell) was used. To simulate the recycling cycle, PP was processed in a Battenfeld BA 600CDC injection moulding machine, and the tensile test specimens obtained were granulated in a knife mill for the next recycling cycle. This procedure was repeated up to six times. A melt temperature of 200°C and a cooling time of 20 s were used in accordance with practice ASTM D-4101-96a. The injection pressure was fixed at 594 bar following the procedure described in ASTM D-1897-81. The injection time and the screw rotation rate used were 0.43 s and 200 rpm respectively. These injection parameters were maintained for all the recycling cycles. The virgin PP is referred to as VPP and the six times recycled one as RPP.

Prismatic bars (ASTM D-647) with 12.7 mm × 6.35 mm × 127 mm dimensions and using the injection

* Author to whom all correspondence should be addressed.

parameters described above were injection moulded. These bars were cut to 12.7 mm × 6.35 mm × 63.5 mm dimensions and notched to obtain single edge notched bend (SENB) specimens for impact tests. Crack length (a) to depth (W) ratios between 0.3 and 0.54 were used. A pre-crack was also introduced by sliding a fresh razor blade over the tip of the notch. The final value of the notch depth was measured after fracture by using an optical microscope. The SENB specimens were annealed in a fan-assisted oven for 3 h at 150°C.

2.2. Characterisation of the microstructure

Samples for the spherulitic morphology study were taken from the core of the Charpy specimens. The flat surface was polished with several emery papers, and finally with a very fine diamond powder (1 μm) until no residual scratches were visible. The specimens were etched in an ultrasonic bath. The solution consisted of a 1 : 1 volume mixture of sulphuric and phosphoric acids (H₂SO₄ + H₃PO₄) with 0.7% by weight potassium permanganate [8]. Etched pieces were then rinsed several times with distilled water, hydrogen peroxide and finally with acetone, in order to avoid any artefacts caused by pollution effects. The above operations resulted in the amorphous part of the spherulites being etched preferentially, and thus the substructure could be studied by direct observation with a scanning electron microscopy.

2.3. Mechanical properties

SENB specimens were tested on a CEAST instrumented Charpy impact pendulum, equipped with a data acquisition unit. Impacting of the specimens occurred under the following conditions: mass of the striker = 2.182 kg, $v = 0.57$ m/s, room temperature, span 50.8 mm. Data acquisition was made with a time interval of 2 μs per point. The impact data were analysed according to the linear elastic fracture mechanics approach (LEFM) [9]. The fracture toughness (K_{IC}) was calculated by means of the equation

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

where F_{max} is the maximum load; S the span; B and W are the thickness and the width of the specimen, respectively; a is the initial crack length and $Y(a/W)$ a calibration factor depending on the specimen geometry.

For the determination of the critical strain energy release rate (G_{IC}), the following equation was used

$$G_{IC} = \frac{U_c}{B \cdot W \cdot \phi} \quad (2)$$

where U_c is the fracture energy and ϕ is a calibration factor which depends on the length of crack and the size of the sample.

In order to ensure plane-strain conditions the dimensions of the specimen should fulfil the following condition

$$(W - a), B, a \geq 2.5(K_{IC}/\sigma_y)^2 = A_c \quad (3)$$

where σ_y is the yield stress and A_c is the plain strain verification factor.

In the case of LEFM a simple relationship exists between G_{IC} and K_{IC} , under plane-strain conditions, this relationship is given by

$$G_{IC} = \left(\frac{K_{IC}^2}{E} \right) (1 - \nu^2) \quad (4)$$

where ν is Poisson's ratio, taken to be 0.3.

Prismatic specimens without notches were used in low energy impact tests. The impact elastic modulus (E_{impact}) was calculated as follows

$$E_{impact} = \frac{S^3}{4BW^3} \cdot \left[\frac{F}{d} \right] \cdot \left[1 + 2.85 \left(\frac{W}{S} \right)^2 - 0.84 \left(\frac{W}{S} \right)^3 \right] \quad (5)$$

where $\left[\frac{F}{d} \right]$ is the initial slope of the load-displacement curve.

2.4. Fractography

Fracture surfaces of tensile and Charpy specimens were studied by scanning electron microscopy (SEM) in order to determine the micromechanisms of fracture. Direct observation of the fracture surfaces was carried out under low vacuum conditions (20–25 Pa).

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of the microstructure

There are several reports in the literature claiming that the spherulitic architecture of PP plays a major role in altering the failure behaviour [10–12]. However, the effects of spherulitic size are difficult to distinguish from those of percent crystallinity, lamellar thickness, or tie-molecule density [13].

Virgin and recycled PP present the same α -spherulitic morphology (Fig. 1a). Recycling has two antagonistic consequences on the spherulite size; the impurities introduced during the recycling cycle have a positive effect, since they act as heterogeneous nuclei and reduce the average diameter. The negative effect is due to the nuclei destruction during injection moulding caused by the high temperature and shearing [14]. It seems that under our experimental conditions the effect of the additional foreign nuclei is not overshadowed by the temperature-shearing nuclei destruction, and the average spherulite diameter of the virgin PP is slightly larger than that of the recycled one, 72 ± 11 μm and 46 ± 6 μm respectively. This result correlates well with the crystallisation results reported in a previous paper [7], where the recycled PP showed higher nucleation rate.

As can be observed in Fig 1b the connection between the spherulites is good, with a high density of interspherulitic links at the boundaries.

TABLE I Tensile elastic modulus (E), yield stress (σ_y) and elongation at break (ϵ_b), degree of crystallinity (X_c) and Melt Flow Index (MFI) for virgin (VPP) and six times recycled PP (RPP)

Sample	E [MPa]	σ_y [MPa]	ϵ_b [%]	X_c [%]	MFI [g/10 min]
VPP	1704 ± 39	34.7 ± 0.22	66.37 ± 5.38	44.6	10.83 ± 0.86
RPP	1993 ± 49	36.33 ± 0.17	51.55 ± 2.2	48.5	13.37 ± 0.64

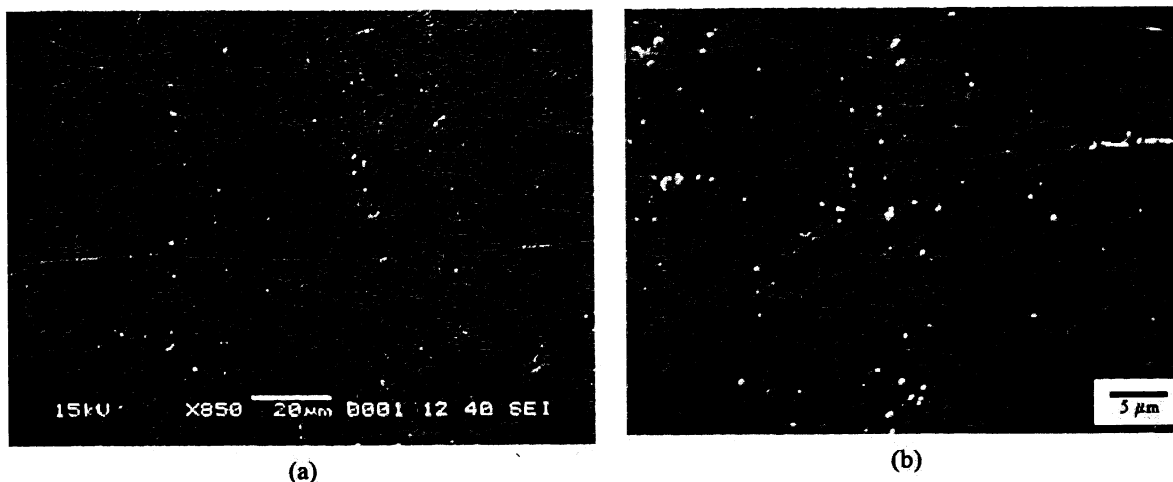


Figure 1 Spherulitic morphology of the PP (a), and interspherulitic boundary (b).

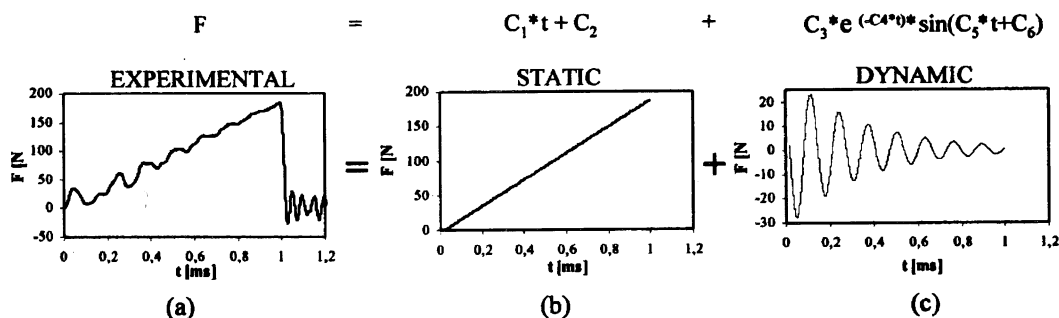


Figure 2 Impact test $F-t$ experimental curve (a), it has been divided in static (b) and dynamic (c) contributions.

3.2. Tensile test

In a previous paper [7] we have shown that recycling increases the elastic modulus and yield stress due to the higher degree of crystallinity of the recycled materials. However, the elongation at break decreases with recycling as a consequence of the reduction of the molecular weight, expressed in higher Melt Flow Index (MFI). The values of these parameters are summarised for virgin (VPP) and six times recycled PP (RPP) in the Table I.

3.3. Impact test

Fig. 2 displays a characteristic (F , t) experimental curve for VPP. All VPP and RPP specimens fractured brittlely, Charpy specimens broke instantaneously after the maximum load was reached and at small deflections. The (F , t) trace displays superimposed load oscillations. Essentially, this behaviour is associated with the dynamic effects arising from the motion of the specimen [15]. The risk of error in determining the maximum force is negligible, since the dynamic effects are attenuated before the fracture point is reached. However, dynamic effects can cause serious errors in

the determination of fracture energy (U_c), as the maximum area under the curve will be mistaken. In order to eliminate these effects, the experimental curves have (Fig. 2a) been fitted with a function composed by static (Fig. 2b) and dynamic (Fig. 2c) contributions. (U_c) has been calculated by taking the area under the static function.

The values of A_c , K_{IC} , G_{IC} , E_{impact} and $G_{ICtheor}$ for VPP and RPP are given in Table II. The fracture values correspond to plane-strain conditions, since both materials fulfil the criteria given by Equation 3. It can be seen that the fracture parameters are slightly lower and the elastic modulus is higher for RPP. The improved impact elastic modulus is probably related, as for tensile results, to the higher crystallinity (Table I) of the RPP. It can also be seen that the value for G_{IC} calculated from Equation 4 and the experimentally determined one are slightly different, indicating that the measure of G_{IC} should be interpreted carefully. In order to explain the worsening of the fracture parameters, analysis of the mechanisms of deformation and fracture should be carried out.

Fig. 3 shows a typical fracture surface (at low magnification) of a VPP sample, this fracture morphology

TABLE II Plane strain verification factor (A_c), fracture toughness (K_{IC}), critical strain energy release rate (G_{IC}), rebound elastic modulus (E_{impact}) and theoretical critical strain energy release rate ($G_{ICtheor}$) for the virgin (VPP) and six times recycled PP (RPP)

Sample	A_c^a [mm]	K_{IC} [MPa m ^{1/2}]	G_{IC} [KJm ⁻²]	E_{impact} [MPa]	$G_{ICtheor}$ [KJm ⁻²]
PP-R1	5.2	2.23 ± 0.09	2.07 ± 0.05	1995 ± 19	2.27 ± 0.02
PP-R6	4	1.96 ± 0.1	1.96 ± 0.07	2035 ± 40	2.22 ± 0.04

^aThe calculations have been made with yield stress data taken from [16]; $\sigma_y = 49$ MPa at a test speed of 0.6 mm/s.

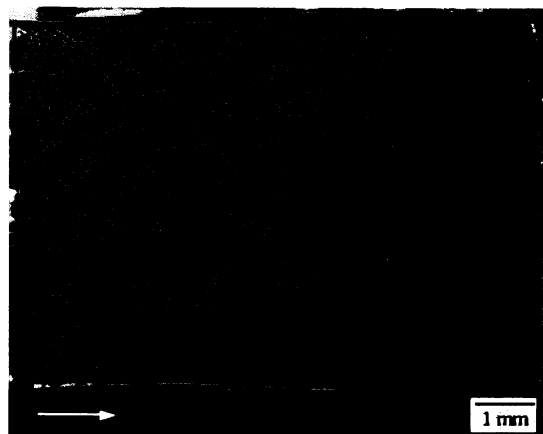


Figure 3 Fracture surface morphology of a Charpy impact test specimen; (A) fracture induction area, (B) rough zone and (C) smooth surface. The arrow indicates the crack propagation direction.

is characteristic of virgin and recycled materials. The micrograph reveals that the fracture surface is relatively smooth and of a brittle appearance. However, plastic deformation is localised in the region close to the notch tip of the impact specimen. In the centre of the specimen the plastically deformed area had propagated further ahead than at the edges of the crack front, an indication of the more critical three-dimensional stress-state generated in the interior of the material. Thus fracture surfaces show three distinct zones. A fracture induction area at the notch tip (A). Beyond the fracture induction area there is a rough zone (B). The remainder of the fracture surface is smooth (C), reflecting unstable crack propagation.

Fig. 4a shows higher magnification scanning electron micrographs of the zone ahead of the notch tip; the appearance of this zone is identical for virgin and recycled PP. This region is called the fracture induction area [17], and is where the material breaks in a ductile manner. The presence of this zone suggests that the precursor to the crack growth is the formation of a large number of crazes [18, 19]. Even if crazing is a characteristic deformation mechanism of glassy polymers, it is very usual in semicrystalline polymers to name crazing the local instability deformation accompanied simultaneously by fibrillation and cavitation. The rupture of the fibrils of the crazes at this region leads to crack nucleation [19, 20], and to catastrophic brittle fracture. The process results in a patchwork structure of residual craze matter on the final fracture surface.

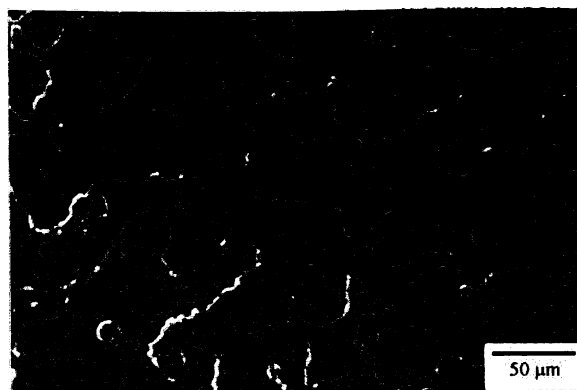
In Fig. 4b remnants of microfibrils of a previously voided, crazed region can be observed. These fibrils

seem to be broken up under heat influence [21]. At high load rates the plastic deformation process at the crack tip is adiabatic [22], and a localised temperature rise may occur. That is the reason why the surface does not reflect the usual craze remnants (being "overwritten" by the heat effects).

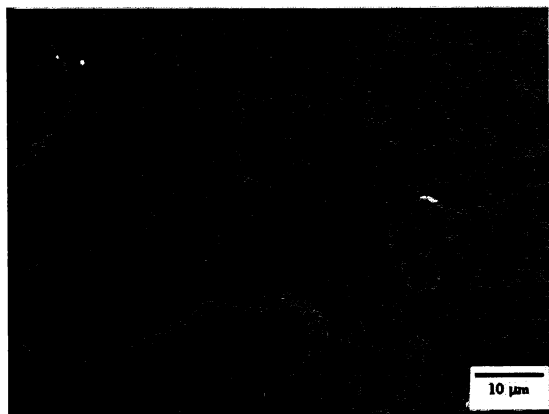
Spherulite boundaries are of great importance in order to understand the fracture behaviour of PP, since failure of polymers is often initiated on these spots. Here cracks and voids may form during the crystallisation due to some contraction. The "weak site" of boundaries is also derived from the fact that the majority of the non-crystallising component is accumulated in these regions [23]. Another determining factor is the interspherulitic connection by the tie-molecules. These molecules are incorporated in two or more crystals, act as local transmitters of stress between crystallites and are broken during deformation and fracture. The density of tie-molecules decreases with increasing crystallisation temperature [18] and lowering the molecular weight [24]. The fact that crazes develop and propagate within the spherulites (Fig. 4c) indicates that the spherulite boundaries are sufficiently linked to sustain large deformation. Thus, even if RPP has lower molecular weight and higher apparent crystallisation temperature than VPP, the intraspherulitic crack propagation pathway points out that the tie-molecule density at the spherulite boundaries is very similar for both materials.

The micrographs shown in Fig. 5 are representative of the rough zone and the region furthest from the notch tip of VPP, RPP exhibits the same appearance at these two zones. Fig. 5a shows the topology of the fracture surface at the rough zone. Gensler *et al.* [25] have reported that the deformation mechanisms at the notch tip change with the loading rate, and that at intermediate rates (50–1000 mm/s) crazing is the dominant feature. The surface roughness itself was thought to be due to the superposition of different multiple cracks, initiating within the crazes at different times and in slightly different planes. The fracture surface at the region furthest from the notch tip (Fig. 5b) is less rough than at the fracture induction area and rough zone. This implies that plastic deformation occurs only in a localised region at the crack tip, and that the energy absorbed by the material is basically confined to this region.

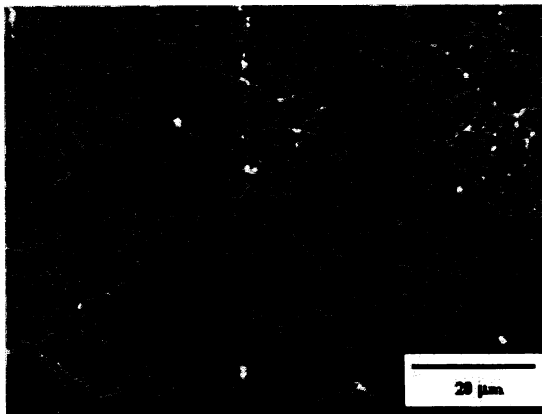
Fig. 6 shows the fracture induction and rough areas of VPP (Fig. 6a) and RPP (Fig. 6b); VPP has a slightly larger plastically deformed area than RPP. It has been reported that the crazed damage zone ahead of the notch can be initiated more easily in a lower-yield-stress material [17]. Otherwise, the volume of material



(a)



(b)

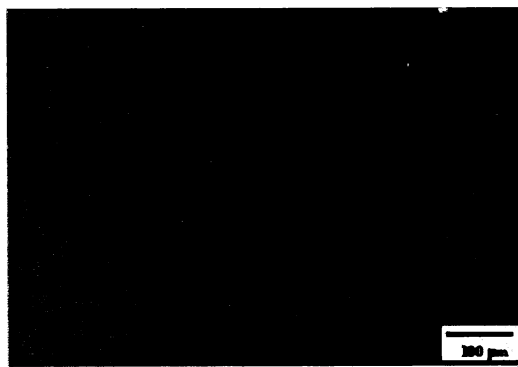


(c)

Figure 4 Scanning electron micrographs taken at the fracture induction area, (a) patchwork structure, (b) remnants of microfibrils of a previously crazed region, (c) intraspherulitic crack propagation pathway.



(a)



(b)

Figure 5 Scanning electron fractographs taken at the rough zone (a) and at the region furthest from the notch tip (b) of VPP, RPP exhibits the same appearance.

deformed by crazing increases when the degree of crystallinity decreases [20], since the amount of amorphous interlayers in which craze nucleation can take place is enhanced.

Fracture surface observation reveals that crazing is the dominant feature of deformation in virgin and recycled PP. Crazing provides a mechanism for energy dissipation [20]. Thus, fracture toughness increases

with increasing the size of the plastically deformed zone. Furthermore, the higher molecular weight of the virgin PP leads to stronger fibrils, which can grow to greater length, and the forces transmitted by the fibrillated region are enhanced. The higher toughness revealed by the virgin PP is attributed to its lower degree of crystallinity (see Table I) and improved strength of the fibrils of the craze.

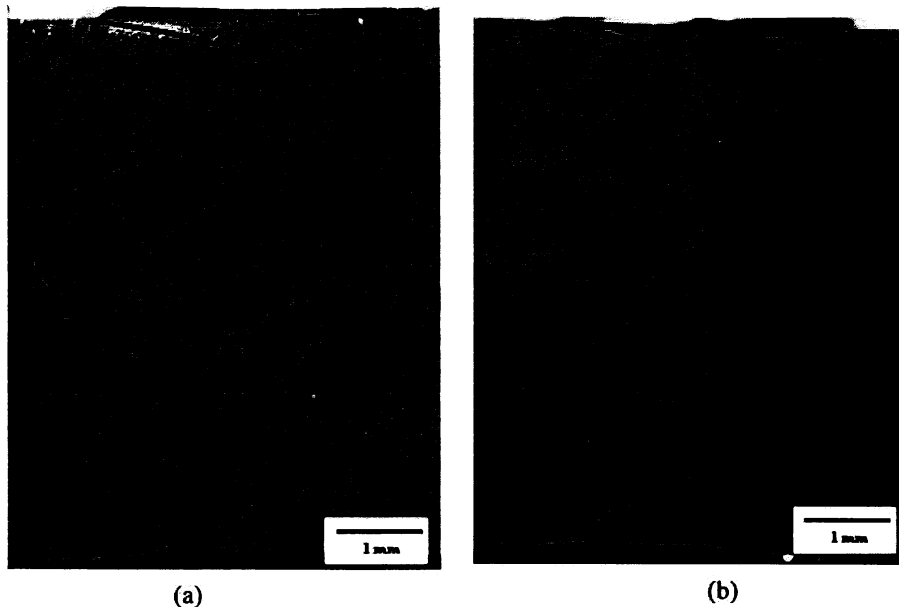


Figure 6 Fracture induction and rough areas of the VPP (a) and RPP (b).

4. Conclusion

The fracture behaviour of virgin and recycled PP has been investigated. Recycling reduces the spherulite size since the quantity of heterogeneous nuclei introduced as impurities is greater than the nuclei destroyed by the high temperature and shearing inherent in injection moulding.

The values of K_{IC} and G_{IC} for the recycled PP are lower than for the virgin PP. Fracture surface observation has revealed that the main micromechanism of fracture for virgin and recycled PP is crazing, which leads to the nucleation and unstable propagation of cracks. The size of the plastically deformed area, and consequently the absorbed fracture energy, is larger for the virgin than for the recycled PP. This is due to the lower degree of crystallinity of the former. Furthermore, the greater molecular weight of the virgin material leads to larger number of crazes and their resistance to break is enhanced, resulting in improved fracture toughness.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr. W. Tato (Manufacturing Department, Mondragon Unibertsitatea) for his helpful discussions, and Dr. O. Santana of Centre Català del Plàstic for his help with the fracture tests.

References

1. C. D. PAPASPYRIDES and J. G. POULAKIS, in "The Polymeric Materials Encyclopedia," edited by J. C. Salomone (CRC Press, Inc, 1996) p. 7403.
2. V. A. GONZÁLEZ GONZÁLEZ, G. NEIRA-VELÁZQUEZ and J. L. ANGULO SÁNCHEZ, *Polym. Degrad. Stab.* **60** (1998) 33.
3. B. E. TIGANIS, R. A. SHANKS and Y. LONG, *J. Appl. Polym. Sci.* **59** (1996) 663.
4. Q. YING, Y. ZHAO and Y. LIU, *Makromol. Chem.* **192** (1991) 1041.
5. V. M. GOL'DBERG and G. E. ZAIKOV, *Polym. Degrad. Stab.* **19** (1987) 221.
6. H. HINSKEN, S. MOSS J. R. PAUQUET and H. ZWEIFEL, *ibid.* **34** (1991) 279.
7. J. AURREKOETXEA, M. A. SARRIONANDIA, I. URRUTIBEASCOA and M. LL. MASPOCH, *J. Mater. Sci.*, in press.
8. R. H. OLLEY and D. C. BASSETT, *Polymer* **23** (1982) 1707.
9. J. G. WILLIAMS, "Fracture Mechanics of Polymers" (Ellis Horwood, Chichester, 1987).
10. J. L. WAY, J. R. ATKINSON and J. NUTTING, *J. Mater. Sci.* **9** (1974) 293.
11. K. FRIEDRICH, *Progr. Colloid Polymer Sci.* **64** (1978) 103.
12. M. OUEDERNI and P. J. PHILLIPS, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **33** (1995) 1313.
13. M. SUGIMOTO, M. ISHIKAWA and K. HATADA, *Polymer* **36** (1995) 3675.
14. Z. BRATCZAK, A. GALESKI, E. MASTRUCCELLI and H. JANIK, *ibid.* **26** (1985) 1843.
15. J. F. KALTHOFF, *Int. J. Fract.* **27** (1987) 277.
16. A. VAN DER WAL, Ph.D thesis, University of Twente, 1996.
17. S. C. TJONG, J. S. SHEN and R. K. Y. LI, *Polymer* **37** (1996) 2309.
18. R. GRÉCO and G. RAGOSTA, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 4171.
19. A. O. IBHADON, *J. Appl. Polym. Sci.* **69** (1998) 2657.
20. K. FRIEDRICH, in "Crazing in Polymers," edited H. H. Kausch (Springler-Verlag, Berlin, 1983) p. 225.
21. J. KARGER-KOCSIS, J. VARGA and G. W. EHRENSTEIN, *J. Appl. Polym. Sci.* **64** (1997) 2057.
22. A. VAN DER WAL, J. J. MULDER, H. A. THIJS and R. J. GAYMANS, *Polymer* **39** (1998) 5467.
23. J. VARGA, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 2557.
24. M. ISHIKAWA, K. USHUI, Y. KONDO, K. HATADA and S. GIMA, *Polymer* **37** (1996) 5375.
25. R. GENSLER, C. J. G. PLUMMER, C. GREIN and H. H. KAUSCH, *ibid.* **41** (2000) 3809.

Received 10 April
and accepted 16 May 2001



Effects of injection moulding induced morphology on the fracture behaviour of virgin and recycled polypropylene

J. Aurrekoetxea^{a,*}, M.A. Sarrionandia^a, I. Urrutibeascoa^a, M.Ll. MasPOCH^b

^aDepartment of Mechanics, Faculty of Engineering, Mondragon Unibertsitatea, 20500 Mondragon, Spain

^bDept. Ciència dels Materials i Eng. Met. Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, C/Colom 114, 08222 Terrassa, Barcelona, Spain

Received 13 January 2003; received in revised form 18 May 2003; accepted 3 June 2003

Abstract

The effect of injection moulding induced morphology on the fracture behaviour of virgin and recycled polypropylene (PP) has been studied. Skin-core morphology has been analysed by microhardness measurements, since the microhardness and the degree of crystallinity are directly related. Virgin PP has shown higher microhardness values and bigger plastically deformed zone at the crack tip than recycled one. These two differences are due to the higher crystallinity of the recycled PP.

Otherwise, in both materials, skin layer has shown lower microhardness values and smaller plastic zone extension than the core region. The former phenomenon is suggested to be governed by the different degrees of crystallinity between both regions, whereas the latter is related to the stress-state (triaxial stress-state) rather than to morphological parameters.

© 2003 Published by Elsevier Ltd.

Keywords: Polypropylene; Recycling; Fracture

1. Introduction

Recycling of plastic materials is strategically very important for the environmental policy of industry. This is especially true for high consumption plastics as polypropylene (PP). The key factor to the success of PP is its versatility, which is due to the fact that the structure and properties of PP can be tailored to requirements.

Fracture toughness, as a material parameter that implies stiffness, strength and strain to failure, is of basic importance for application fields in which recycled plastics are subjected to impact and severe safety requirements have to be fulfilled by the designer. It has been shown [1,2] that the six times recycled polypropylene has worse fracture properties (K_{Ic} and G_{Ic}) than virgin one. Macroscopic morphology and mechanical properties have justified fracture behaviour differences, but all these parameters are average values and there are strong evidences that the injection moulded specimens have a gradient of morphology and properties. Fracture surface analysis has also

shown that the fracture micromechanisms are not the same along the fracture surface.

In fact, fracture properties and failure micromechanisms of plastics are strongly influenced by two principal areas: first, the external conditions, e.g. temperature, strain rate, presence of geometrical discontinuities as cracks, type of loading and environment. Secondly, these properties are influenced by the microstructural parameters, which include crystalline structure, degree of crystallinity, supermolecular structure or skin-core configuration.

It is sometimes found in practice that the measured K_{Ic} , or G_{Ic} , for some materials varies with the specimen thickness, over a particular range [3]. Under full plane-strain conditions plastic deformation is constraint and represents the lower bound to the material toughness. As the constraint decreases plastic deformation will increase and fracture toughness may be expected to increase, reaching an upper limit for pure plane-stress conditions. This phenomenon is of considerable importance in edge notch specimens, where the central region gives rise to plane-strain conditions while the surfaces are in plane-stress. This will result in a distribution of fracture toughness across the section, and any measured value is an average.

Williams and Parvin [4,5] have assumed that a useful

* Corresponding author. Tel.: +34-943-79-14-36; fax: +34-943-79-47-00.

E-mail address: jurrekoetxea@eps.mondragon.edu (J. Aurrekoetxea).

approximation to the distribution is obtained by assuming a bimodal model where the plane-stress contribution is effective over a surface skin depth r_0 and the plane-strain prevails over the remaining central portion. Thus they suggested that:

$$r_0 = \frac{1}{2\pi(1-2\nu)^2} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (1)$$

where ν is Poisson's ratio and σ_y is the yield stress. Various workers [6] have adopted this approach to describe thickness effects in a wide range of polymers such as polycarbonate, nylon 6.6., polypropylene and poly(butylene terephthalate). However, it should be recognised that there is no theoretical justification for Eq. (1).

The injection moulding process is an exceeding complex phenomenon involving an unsteady flow and heat conduction, and, in the case of semicrystalline thermoplastics, a non-isothermal crystallisation [7]. The result of this crystallisation process is a skin-core structure composed of a surface skin layer with a high orientation and an inner core layer composed of spherulites with a low molecular orientation. It is widely recognised that the mechanical properties of injection moulded semicrystalline thermoplastics are strongly dependent on this morphology of the polymer [7–9]. The built-up of the skin layer strongly depends on molecular weight characteristics and the moulding conditions of the PP [10].

The aim of the present study is to correlate the stress-state, the local morphology and micromechanical properties to the fracture features of virgin and recycled PP. Microhardness has been used to characterise the injection moulding induced morphology. Fracture tests have been carried out by Charpy impact tests, and fracture surfaces were analysed by scanning electron microscopy (SEM).

2. Experimental procedure

2.1. Materials and specimen preparation

For this investigation a commercial isotactic polypropylene (iPP) homopolymer injection grade (SM6100, Montell) was used. To simulate the recycling cycle, iPP was reprocessed following the procedure described in a previous paper [1]. Virgin iPP is referred as PP-R1. To simulate the recycling steps, PP was processed in a Battenfeld BA 600CDC injection moulding machine, and the moulded specimens obtained were granulated in a knife mill for the next recycling step. This procedure was repeated up to six times and the resultant recycled iPP is referred as PP-R6. Tensile test specimens and single edge notched bend (SENB) specimens for impact tests were obtained as described in Ref. [1] and [2], respectively.

2.2. Microhardness measurements

Microhardness was measured at room temperature using a Zwick 3213B tester. In a standard Vickers hardness test the indenter is a diamond square-based pyramid with an angle between opposite faces of 136°. The H_v hardness value (MPa) was derived from the residual projected area of indentation according to the expression:

$$H_v = 1.854(F/d^2) \quad (2)$$

where d is the length of the impression diagonal (mm) and F the applied contact load (N).

Microhardness was measured in the centre of each prismatic specimen perpendicular to the injection direction (xy plane), i.e. in the x direction in Fig. 1. Each surface to be tested was ground wet to 1000 emery followed by polishing successively on 3 and 1 μm diamond paste wheels. Hardness readings were taken no nearer than 75 μm from free edges of the sample, and the space between each indent centre was 100 μm . Following the test procedure suggested by Ref. [11], a load of 1 N was applied for 6 s in order to minimise the creep of the sample under the indenter. A minimum of three measurements were made to calculate each microhardness average value.

2.3. Tensile and impact tests

Tensile tests were performed on an Instron 4206 standard testing machine at a crosshead speed of 50 mm/min and at room temperature following ASTM D-638-97. Impact tests were carried out on a CEAST instrumented Charpy pendulum, equipped with a data acquisition unit. SENB specimens were tested under the following conditions: $v = 0.57$ m/s; mass of the pendulum = 2.182 kg; room temperature; span 50.8 mm. Data acquisition was made with a time interval of 2 μs per point. The impact data were analysed according to the linear elastic fracture mechanics approach (LEFM) [3].

2.4. Fractography

Fracture surfaces of Charpy specimens were studied by SEM in order to determine the micromechanisms of fracture. Direct observation of the fracture surfaces was carried out under low vacuum conditions (20–25 Pa).

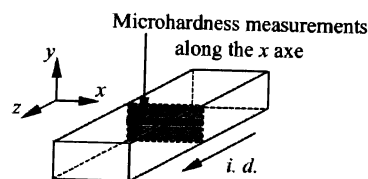


Fig. 1. Schema of microhardness measurements. Indentations were made on the xy plane along the x axe. z is the injection direction (i.d.).

3. Results and discussion

3.1. Microhardness study

The variation of H_v as a function of the distance from the free surface (b) for PP-R1 and PP-R6 is shown in Fig. 2. There can be found common features but also differences between these two curves. The starting H_v values at the skin layer for both materials are similar, and H_v increases with b , reaching the highest values at the core region where H_v is practically constant. However, the differences between PP-R1 and PP-R6 are found at the plateau. PP-R1 reaches the central plateau at lower b values than PP-R6, i.e. closer from the free surface, and the microhardness values are lower for PP-R1 material, which is a consequence of its lower crystallinity [1]. There is no length difference between the two diagonals of the indentations, the fact that H_v has been measured perpendicular to the injection direction explains the isotropy of these results.

It has long been recognised that microhardness provides valuable information about morphological parameters of polymers [12]. Dealing with semicrystalline polymers, the microhardness is proportional to the volume fraction of crystalline material (X_c). Thus, microhardness results imply that X_c is low at the skin layer (small H_v), where the cooling rate is high, and increases towards the interior. Furthermore, H_v is directly correlated to the yield stress of the material [12], and as for X_c , there is an evolution of σ_y across the moulding section, going from low σ_y at the skin layer to higher values at the core region. Although only prismatic

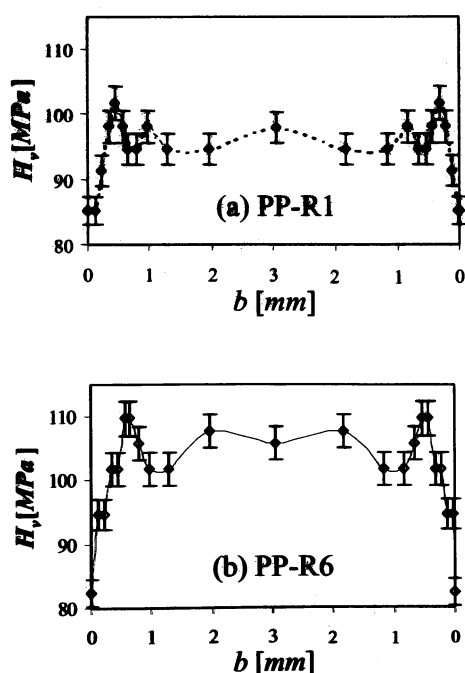


Fig. 2. Microhardness (H_v) profile along the x direction obtained from measurements at the inner xy surface for PP-R1 (a) and PP-R6 (b).

specimens have been analysed, it is considered that H_v profile varies similarly in tensile specimens, i.e. from low H_v values at the skin layer to higher ones at the core region.

3.2. Failure analysis under tensile loading

During tensile tests different deformation and fracture micromechanisms develop at the skin and core region. Tensile tested PP-R1 and PP-R6 specimens showed a core region where stress-whitened was developed, whereas the skin layer remained transparent (Fig. 3). It has been shown that these whitened regions have craze-like structure [13]. Whitening effect is due to the fact that crazes are highly light reflecting since they have a refractive index which is much lower than that of the bulk polymer [6].

Fig. 4 shows a typical fracture surface of PP-R1 and PP-R6. As can be observed, skin layer breaks at small elongation level, whereas the core region breaks after higher elongation. Supposedly, the skin layer should break at longer elongation than the core region due to the lower crystallinity of the former (see Section 3.1). However, the molecular orientation is so high at the skin layer that it breaks just after yielding and does not show necking [14].

3.3. Fracture analysis under impact loading

All PP-R1 and PP-R6 specimens fractured brittlely, Charpy specimens broke instantaneously after the maximum load was reached and at small deflections. The strain energy density theory [15] postulates that crack propagation is incremental and instability will occur if the increment of the crack growth reaches a critical value. In a purely brittle fracture mode, such as in the case of impact loaded PP, it could be considered that the first crack growth increment immediately reaches the critical value of the material. During the impact test, where the main fracture micromechanism in PP-R1 and PP-R6 is crazing [2], as the external load increases, microscopic crazes are formed together with the development of a local plastic region at the tip of the notch (Fig. 5). This crazed region spreads out with increasing load. When the size of the plastic zone reaches a critical extent and fulfils the unstable condition of deformation, unstable fracture occurs.

Fracture surface morphology of SENB specimens shows

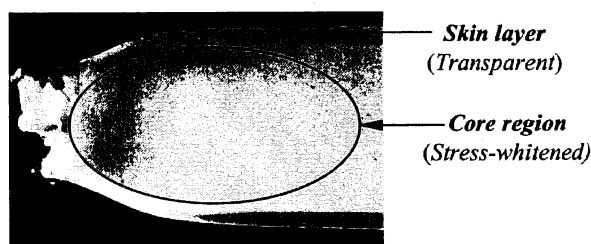


Fig. 3. Tested tensile specimen of PP-R1 showing stress-whitened core and transparent skin layer. PP-R6 exhibits the same features.

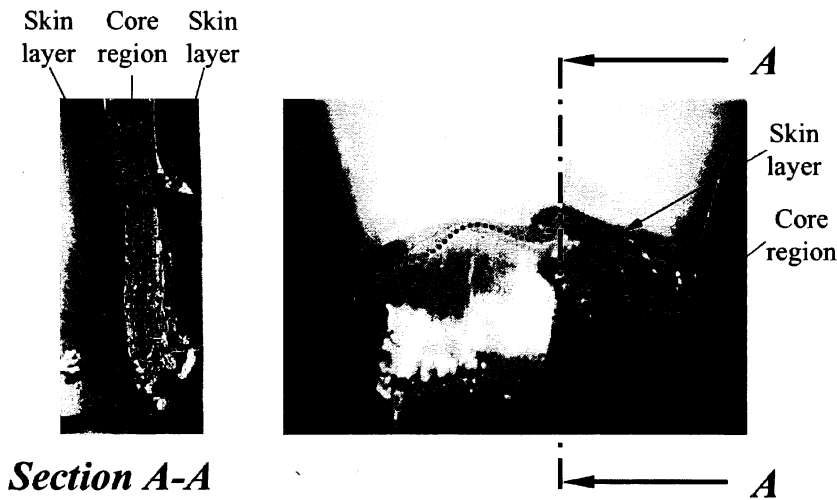


Fig. 4. Typical fracture surface of PP-R1 under tensile loading. PP-R6 exhibits the same features.

several features (Fig. 6). The different crack propagation modes (Fig. 6(a)) generate three distinct morphologies (Fig. 6(b)): (A) a fracture induction area where the crack accelerates and the result is a patchwork structure, (B) the rough zone where the crack propagates across crazes at different planes, and (C) the smooth zone where the crack grows without any plastic deformation. The extension of A and B zones defines the plastically deformed zone, r_y [16].

3.4. Effects of morphology on fracture micromechanisms

Fig. 7 shows the size of the plastically deformed zone (r_y), measured from the fracture micrographs by optical microscopy, for PP-R1 and PP-R6 as a function of the distance from the free surface (b). There are two major features; (a) PP-R1 develops a bigger plastic zone at the notch tip than PP-R6, and (b) in the centre of the specimen the plastically deformed area had propagated further ahead than at the edges of the crack front. The former is explained by the lower degree of crystalline of PP-R1, whereas the latter is related to differences in morphological parameters and stress-state.

Observed r_y is a consequence of the formation of a large number of crazes (Fig. 5). Crazing depends on morphologi-

cal parameters such as degree of crystallinity (X_c), since the tendency to craze nucleation is enhanced with decreasing X_c [17]. It has been previously pointed out that microhardness, H_v , depends on X_c and that an increase in H_v can be interpreted as a consequence of higher X_c . Thus, and if the effect of X_c is considered separately from other factors, theoretically the size of the zone deformed by crazing should be inversely proportional to H_v . Plastic zone size (r_y) is shown in Fig. 8 as a function of H_v , and as it can be seen, the above hypothetical dependence of r_y on X_c is not fulfilled since r_y increases with H_v . Thus, there should be another factor controlling the crazing mechanism.

3.5. Effects of stress-state on fracture micromechanisms

Crazing is a cavitation process and hence occurs with an increase in volume. Craze initiation therefore usually requires the presence of a dilatational component into the stress tensor and may be enhanced by the presence of triaxial tensile stresses [17]. Thus, the higher the triaxiality is the higher the craze formation ability, and consequently r_y should also be greater.

Table 1 shows the fracture toughness (K_{Ic}) [1] and the surface skin depth (r_0 , Eq. (1)) where the plane-stress

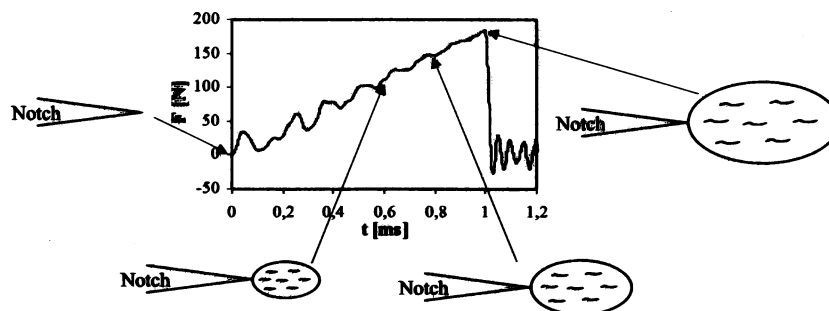


Fig. 5. Development of the plastic zone at the crack tip during the impact test.

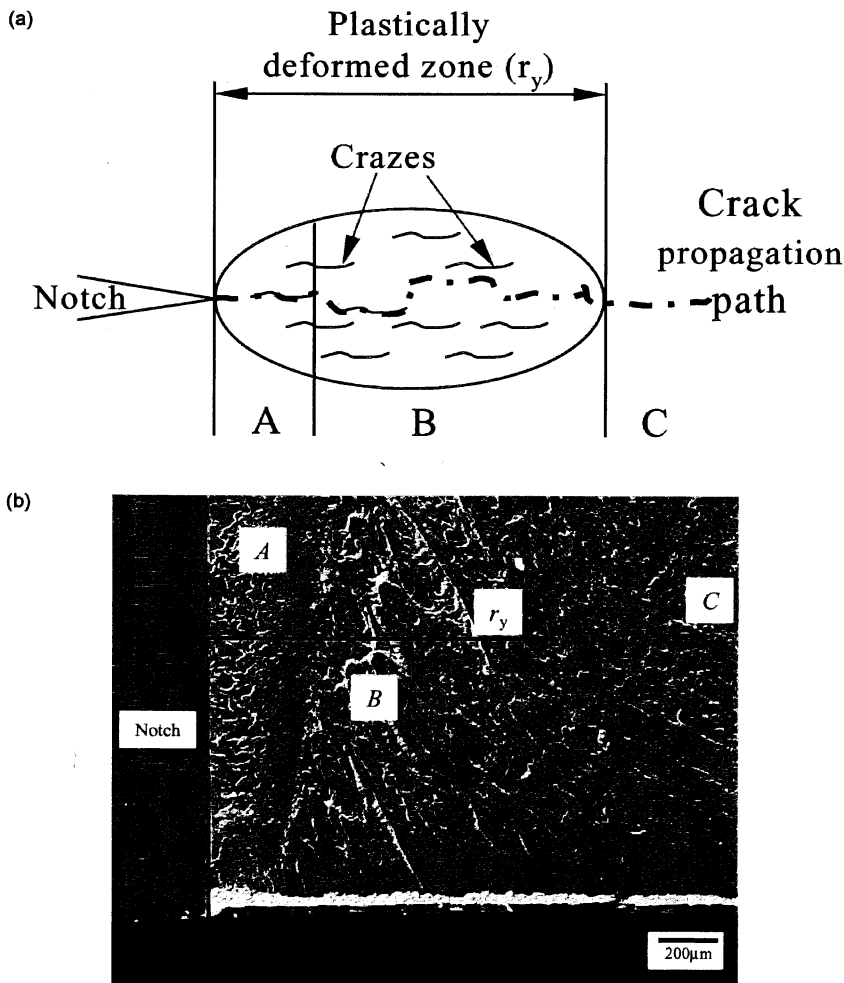


Fig. 6. Schema of the crazed zone at the notch tip (r_y) showing the crack propagation path (a), where A, B and C indicate the fracture induction area, the rough zone and the smooth surface, respectively, and (b) fracture surface micrograph of a Charpy impact test specimen where the arrow delimitates the extension of the crazed zone at a given depth.

contribution is effective for PP-R1 and PP-R6. Based on r_0 , three different stress-states have been defined in edge notch specimens. The surfaces ($b = 0$) are in pure plane-stress (biaxial stress-state) while the central region ($b > r_0$) gives rise to plane-strain conditions (triaxial stress-state), and at the transition zone ($0 < b < r_0$) a mixture of plane-strain and plane-stress conditions is assumed.

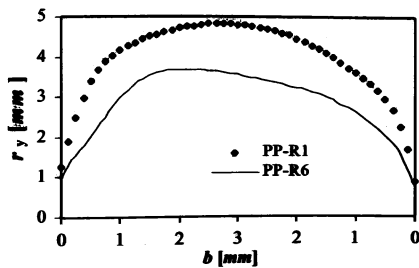


Fig. 7. Plastically deformed zone size (r_y) for PP-R1 (◆) and PP-R6 (—) as a function of the distance from the free surface (b).

Fig. 9 shows the three stress-states described above on the r_y vs. b for PP-R1 (Fig. 9(a)) and PP-R6 (Fig. 9(b)). As can be seen, in both cases there is a good correlation between the triaxial stress-state level and the crazed damage zone size (r_y), and it can be postulated that the effect of stress-state on deformation and fracture micromechanisms

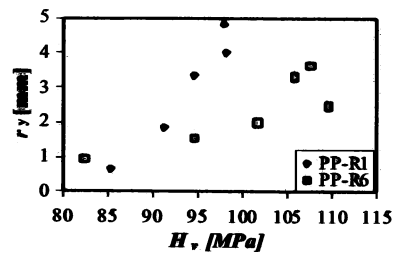


Fig. 8. Plastically deformed zone size (r_y) plotted as a function of microhardness (H_v) for PP-R1 (◆) and PP-R6 (□).

Table 1

Fracture toughness (K_{Ic}) and surface skin depth (r_0 , Eq. (1)) where the plane-stress contribution is effective for the virgin (PP-R1) and six times recycled PP (PP-R6)

Sample	K_{Ic} (MPa m ^{1/2}) ^a	r_0 (mm) ^b
PP-R1	2.23 ± 0.09	2.06
PP-R6	1.96 ± 0.1	1.59

^a Data taken from Ref. [1].

^b The calculations have been made with $\nu = 0.3$ and $\sigma_y = 49$ MPa [18].

is higher than that of the morphology (the degree of crystallinity, X_c).

4. Conclusions

The effects of the local morphology, the micromechanical properties and the stress-state on fracture features of virgin and recycled PP have been investigated.

Virgin PP has shown higher microhardness values and bigger plastically deformed zone at the crack tip than

recycled one. These two differences are due to the higher crystallinity of the recycled PP.

Otherwise, in both materials, skin layer has shown lower microhardness values and smaller plastic zone extension than the core region. The former phenomenon is suggested to be governed by the different degrees of crystallinity between both regions, whereas the latter is related to the stress-state (triaxial stress-state) rather than to morphological parameters.

Acknowledgements

The authors would like to thank Mr G. Castillo, and Mr L. Aretxabaleta (Department of Mechanics, Mondragon Unibertsitatea) for their helpful discussions.

References

- [1] Aurrekoetxea J, Sarrionandia MA, Urrutibeascoa I, Maspoch ML. *J Mater Sci* 2001;36:1.
- [2] Aurrekoetxea J, Sarrionandia MA, Urrutibeascoa I, Maspoch ML. *J Mater Sci* 2004;36:5073.
- [3] Williams JG. *Fracture mechanics of polymers*. Chichester: Ellis Horwood; 1987.
- [4] Williams JG, Parvin M. *Int J Fract* 1975;11:963.
- [5] Williams JG, Parvin M. *Int J Fract* 1975;10:1883.
- [6] Kinloch AJ, Young RJ. *Fracture behaviour of polymers*. London: Applied Science Publishers; 1983.
- [7] Fujiyama F. In: Karger-Kocsis J, editor. *Polypropylene structure, blends and composites*, vol. 1. London: Chapman & Hall; 1995. Chapter 6.
- [8] Murphy MW, Thomas K, Bevis MJ. *Plast Rubb Process Appl* 1988;9:3.
- [9] Gahleitner M, Wolfachwenger J, Bachner C, Bernreiter K, Neissl W. *J Appl Polym Sci* 1996;61:649.
- [10] Karger-Kocsis J, Mouzakis DE, Ehrenstein GW, Varga J. *J Appl Polym Sci* 1999;73:1205.
- [11] Flores A, Aurrekoetxea J, Gensler R, Kausch HH, Balta-Calleja FJ. *Colloid Polym Sci* 1998;276:786.
- [12] Balta-Calleja FJ. *Trends Polym Sci* 1994;2:419.
- [13] Liu Y, Kennard CHL, Truss RW, Calos NJ. *Polymer* 1997;38:2797.
- [14] Fujiyama M, Wakino T, Kawasaki Y. *J Appl Polym Sci* 1998;35:29.
- [15] Vu-Khanh T, Fisa B. *Theor Appl Fract Mech* 1990;13:11.
- [16] Gensler R, Plummer CJG, Grein C, Kausch HH. *Polymer* 2000;41:3809.
- [17] Friedrich K. In: Kausch HH, editor. *Crazing in polymers*. Berlin: Springer-Verlag; 1983. p. 225.
- [18] van der Wal A. Ph.D. Thesis, University of Twente; 1996.

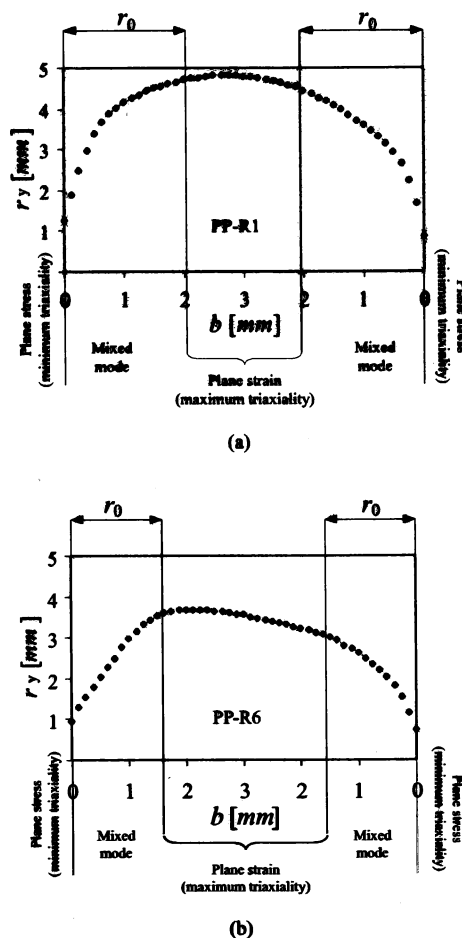


Fig. 9. Plastically deformed zone size (r_y) and triaxiality as a function of the distance from the free surface (b) for PP-R1 (a), and PP-R6 (b).

APLICACIÓN DE LA MECÁNICA DE LA FRACTURA A LA CARACTERIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL POLIPROPILENO RECICLADO MECÁNICAMENTE

J. Aurrekoetxea, M. A. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa,
Modragon Goi Eskola Politeknikoa, Mondragon Unibertsitatea, 20500 Mondragon, España.

M. Ll. MasPOCH
Dept. Ciència dels Materials i Eng. Met. Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, C/ Colom 114, 08222 Terrassa, Barcelona, España.

Resumen. A fin de estudiar el efecto del reciclaje sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y el comportamiento a fractura del polipropileno isotáctico (PP) se le han aplicado hasta seis ciclos de reprocesado mediante moldeo por inyección. En este trabajo se presentan los resultados de la Mecánica de la Fractura y el análisis fractográfico, relacionándolos con la microestructura del PP virgen (VPP) y el reciclado seis veces (RPP). Se observa que el reciclaje mecánico empeora el comportamiento a la fractura del material, los valores de K_{Ic} y G_{Ic} del RPP son menores que los del VPP. La principal conclusión de este trabajo es que los parámetros de la Mecánica de la Fractura son muy sensibles a las variaciones microestructurales, y que por lo tanto, es una técnica eficaz para caracterizar la degradación del polipropileno inducida por el reciclaje mecánico.

Abstract. Polypropylene (PP) has been injection moulded six times to mimic the effect of mechanical recycling procedures. The influence of the recycling has been studied by following changes in microstructure, tensile properties and impact fracture behaviour. The present work shows Fracture Mechanics and fractography results, relating the fracture behaviour to the microstructure of virgin PP (VPP) and six times recycled PP (RPP). Mechanical recycling reduces the fracture toughness of the PP, lower K_{Ic} and G_{Ic} values for the RPP. The main conclusion of this work is that Fracture Mechanics parameters are extremely sensitive to microstructure variations, and thus, it is a valid technique to characterise the mechanical recycling induced degradation of polypropylene.

1. INTRODUCCIÓN

La importancia de minimizar el impacto medioambiental de las actividades industriales es cada vez mayor, de ahí que la industria deba gestionar sus residuos y el reciclaje sea importante. El hecho de que el polipropileno sea un material de gran consumo, hace que su reciclaje sea interesante tanto desde el punto de vista medioambiental como desde el económico. Durante el reciclaje mecánico, el polipropileno puede sufrir una degradación termomecánica inducida por las temperaturas y esfuerzos de cizalladura inherentes al proceso de inyección, que finalmente se traduce en un deterioro de sus propiedades [1].

A fin de estudiar el efecto del reciclaje sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y el comportamiento a fractura del polipropileno isotáctico (PP) se le han aplicado hasta seis ciclos de reprocesado mediante moldeo por inyección [2]. El estudio ha consistido en analizar las variaciones inducidas por el reciclaje en la estructura química, la viscosidad del fundido, el comportamiento de cristalización y de fusión, la estructura supermolecular, las propiedades mecánicas a tracción y el comportamiento a fractura en impacto.

Los resultados de espectroscopia infrarroja y el índice de fluidez sugieren que el principal mecanismo de degradación es la escisión de cadenas. Como consecuencia de ésta reducción del peso molecular con los sucesivos ciclos de reciclaje, la movilidad y la capacidad para ordenarse y formar estructuras cristalinas de las moléculas aumentan. Esto influye en el proceso de cristalización de los materiales, permitiendo obtener mayores tasas de cristalinidad en los materiales reciclados [2]. La aplicación de sucesivos ciclos de reciclaje no varía la estructura cristalina del PP, que es siempre de tipo α -PP, pero reduce el diámetro esferulítico [3]. Sin embargo, mediante microscopía electrónica se ha observado que la conexión entre esferulitas no se ve afectada, ya que se observa una interpenetración de la estructura lamelar y además no se aprecian grandes huecos en las fronteras.

El módulo de elasticidad y el límite elástico aumentan con el número de ciclos de reciclaje, lo que se justifica por la mayor tasa de cristalinidad de los materiales reciclados [2]. Mientras que la deformación a rotura se mantiene prácticamente constante en los primeros cuatro ciclos de reciclaje, para disminuir a partir de

este punto. Esta disminución se justifica por el menor peso molecular de los materiales reciclados y su mayor tasa de cristalinidad.

En este trabajo se presentan los resultados de la Mecánica de la Fractura y el análisis fractográfico, relacionándolos con la microestructura del PP virgen y el reciclado seis veces.

2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El material elegido para la realización de este trabajo de investigación es un homopolimero de polipropileno isotáctico comercial (SM6100, Montell). El proceso de reciclaje mecánico (Fig. 1) consiste en obtener probetas de tracción (ASTM D-638-97, tipo I) mediante moldeo por inyección en una máquina Battenfeld BA 600CDC, y su posterior trituración en un molino. El material reciclado no fue estabilizado en ninguna de las fases del ciclo de reciclaje, por lo que una vez triturado quedaba listo para volver a procesarlo. Este ciclo de reciclaje se repitió seis veces. El material virgen ($n_r=1$) se denomina VPP, mientras que para el reciclado ($n_r=6$) se utiliza RPP.

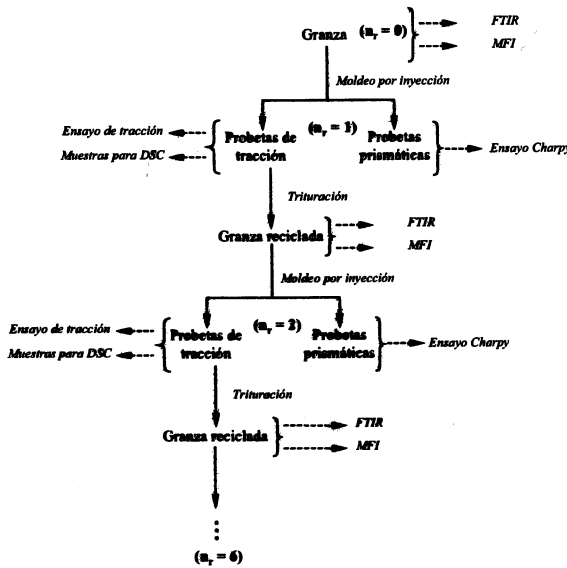


Fig. 1. Esquema del ciclo de reciclaje.

El estudio del comportamiento a fractura se ha efectuado mediante ensayos de impacto instrumentado. El uso de este tipo de equipo permite registrar la fuerza ejercida sobre el impactor durante el impacto mediante unas galgas extensométricas en forma de puente de Wheatstone. La introducción de las señales eléctricas generadas en los captadores se realiza mediante un convertidor analógico/digital, previa amplificación de la señal. Este sistema permite realizar la adquisición de datos en un intervalo entre puntos de 2 μ s, lo que asegura un gran número de puntos para el trazado de la curva fuerza-tiempo ($F-t$). Mediante sucesivas integraciones de la curva $F-t$ la flecha puede ser calculada a partir de la segunda ley de Newton [4]. En

una primera integración se determina la velocidad $v(t)$, ecuación (1), para en una segunda integración obtener la flecha de la probeta (δ) en función del tiempo, ecuación (2). Finalmente, la energía gastada por el péndulo en el instante de la fractura (U_c) puede calcularse a partir de la curva $F-\delta$ mediante la ecuación (3).

$$v(t) = v_0 - \frac{1}{m} \int_0^t F(t) dt \quad (1)$$

$$\delta(t) = \int_0^t \left[v_0 - \frac{1}{m} \int_0^t F(t) dt \right] dt \quad (2)$$

$$U_c = \int_0^{t_c} F(t) \left[v_0 - \frac{1}{m} \int_0^t F(t) dt \right] dt \quad (3)$$

siendo v_0 la velocidad de impacto inicial, m la masa del impactor y t_c el tiempo transcurrido hasta la fractura.

La geometría de ensayo es flexión en tres puntos sobre probeta entallada con geometría SENB (*Single Edge Notched Bend*), la cual se muestra en la Fig. 2. Para la preparación de estas probetas se partió de las barras prismáticas obtenidas mediante moldeo por inyección. El mecanizado de las entallas se realizó mediante una entalladora motorizada. El ángulo de la entalla es de 45° y el radio de la punta de 0.25 mm. Para cada material se prepararon hasta 12 probetas, variando la relación de la longitud de entalla (a) con respecto a la anchura de la probeta (W) entre 0.3 y 0.54. Antes de los ensayos las entallas se agudizaron manualmente con una cuchilla de afeitar tal como establecen los protocolos de la ESIS para los ensayos de fractura con materiales plásticos, y la longitud final se midió mediante una lupa tras la fractura de la probeta. Las condiciones de ensayo fueron las siguientes: masa del impactor 2.182 Kg, temperatura ambiente, distancia entre apoyos 50.8 mm y velocidad inicial de impacto 0.57 m/s.

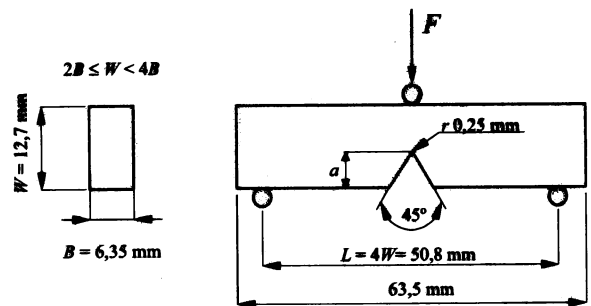


Fig. 2. Probeta SENB (*Single Edge Notched Bend*) para ensayos de fractura.

Se han aplicado las relaciones y los criterios que establece la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM) para determinar los parámetros característicos (K_{Ic} y G_{Ic}) de cada uno de los materiales investigados [5]. La tenacidad de fractura (K_{Ic}) se calculó según la ecuación (4):

$$K_{Ic} = \frac{3 F_{max} L}{2 BW^{3/2}} (a/W)^{1/2} Y(a/W) \quad (4)$$

donde F_{max} es la fuerza máxima; L la distancia entre apoyos; B el espesor de la probeta; W la anchura; a la longitud inicial de la fisura; $Y(a/W)$ un factor geométrico de calibración que depende de la geometría de la probeta. La energía de fractura (G_{Ic}) se calculó según la ecuación (5):

$$G_{Ic} = \frac{U_c}{BW\phi} \quad (5)$$

donde U_c es la energía gastada por el péndulo en el instante de la fractura y ϕ es un factor geométrico de calibración que depende de la longitud de la entalla y del tamaño de la probeta.

Las superficies de fractura de las probetas SENB se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL 5600-LV para determinar los micromecanismos de deformación y fractura. Dicha observación se realizó directamente sobre las superficies de fractura sin aplicar ningún tipo de tratamiento superficial conductor trabajando en condiciones de bajo vacío (20-25 Pa).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 3 se muestra una curva experimental de impacto (F, t) representativa que es común a todos los materiales investigados. Las probetas se rompieron de forma frágil a pequeños desplazamientos, es decir, mediante la propagación inestable de la fisura al alcanzar el punto de carga máxima. De cada curva se han obtenido la fuerza máxima (F_{max}) y la energía (U_c) consumida por la probeta en el instante de la fractura, que son los datos necesarios para calcular la tenacidad de fractura K_{Ic} (ecuación (4)) y la energía de fractura G_{Ic} (ecuación (5)).

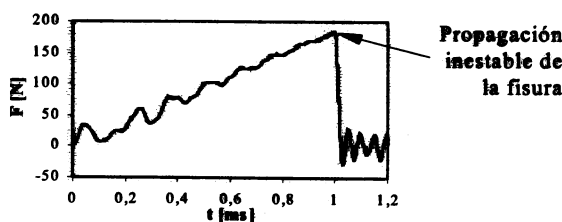


Fig. 3. Curva experimental de impacto $F-t$ típica de todos los materiales investigados.

Como se ha señalado anteriormente se realizó el ensayo sobre una serie de probetas con diferentes longitudes de fisura. Los resultados de estos ensayos se representaron en dos gráficos; por un lado $F_{max} L/BW^{3/2}$ en función de $1/Y(a/W)$, y por otro U_c en función de $BW\phi$. La representación gráfica de estos resultados experimentales son teóricamente dos líneas rectas cuyas pendientes representan los valores de K_{Ic} y G_{Ic} respectivamente, siendo ambos valores independientes

de la longitud de la fisura. En la Fig. 4 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para el VPP.

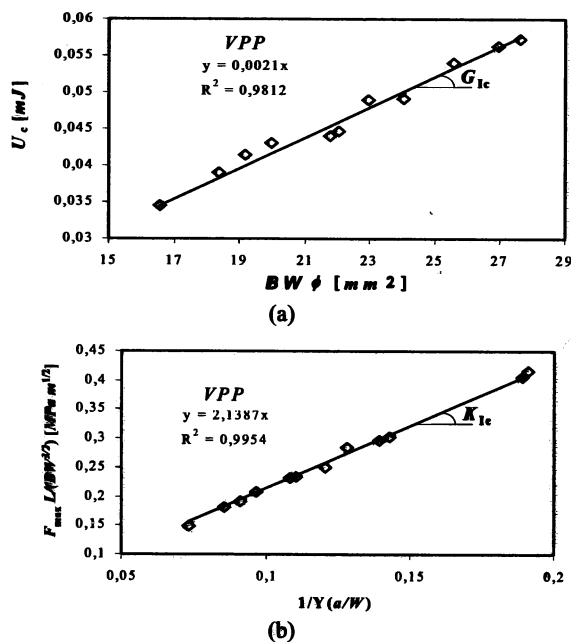


Fig. 4. Representaciones lineales de los resultados del VPP para el cálculo de K_{Ic} (a) y G_{Ic} (b).

Como se observa en la Fig. 5 los valores de la tenacidad y la energía de fractura a impacto, K_{Ic} (Fig. 5.a) y G_{Ic} (Fig. 5.b) respectivamente, disminuyen con el número de ciclos de reciclaje (n_r) [3]. Las diferencias entre los materiales son pequeñas, pero se aprecia la tendencia a la baja de ambos parámetros (K_{Ic} y G_{Ic}) con el aumento del número de ciclos de reciclaje.

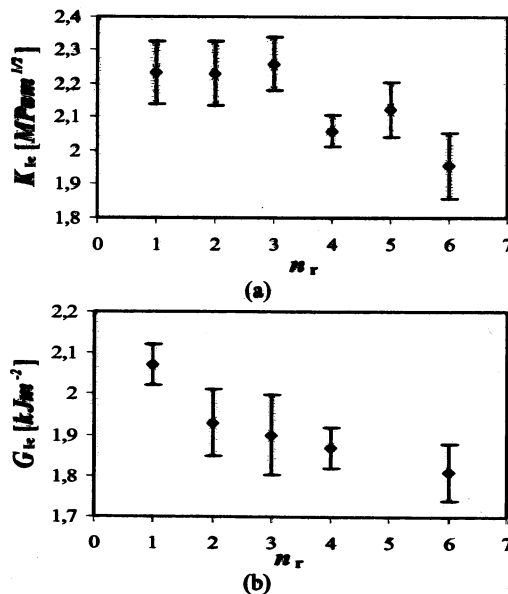


Fig. 5. Efecto del número de ciclos de reciclaje (n_r) sobre la tenacidad (K_{Ic}) (a) y la energía de fractura (G_{Ic}) (b).

Para explicar las diferencias entre el *VPP* ($n_r=1$) y el *RPP* ($n_r=6$) de una forma cualitativa es necesario analizar los mecanismos de deformación y fractura de cada uno de los materiales. La observación de las superficies de fractura en el microscopio electrónico de barrido muestra que ambos materiales (*VPP* y *RPP*) desarrollan los mismos micromecanismos de deformación y fractura. En la Fig. 6 se muestra la superficie de fractura de una probeta de *VPP*. La micrografía revela que la superficie es relativamente lisa y de apariencia frágil. No obstante, se observa la existencia de una zona deformada plásticamente localizada en la punta de la fisura (r_y). Gensler [6] demostró que cuando la velocidad de aplicación de carga se encuentra entre 50 mm/s y 1 m/s, rango en el que se encuentra la velocidad de impacto utilizada en este trabajo, la zona deformada plásticamente consiste en un conjunto de *crazes* dispersas homogéneamente. La formación de esta zona deformada plásticamente ocurre durante la aplicación de la carga de impacto, es decir, antes de que la fisura se propague. Cuando r_y llega a un tamaño crítico se produce la propagación inestable de la fisura mediante la rotura de la estructura fibrilar de las *crazes*.

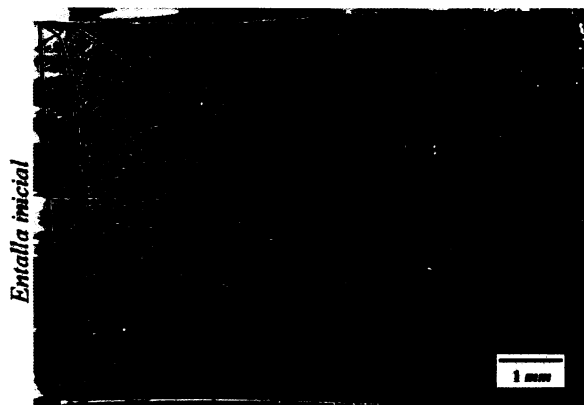


Fig. 6. Superficie de fractura en el que se distinguen tres zonas; la zona de inducción a la fractura (A), la zona rugosa (B) y la lisa (C). La región compuesta por A y B representan la zona deformada plásticamente (r_y).

La superficie de fractura resultante se puede dividir en tres zonas. En la Fig. 7 se muestra en detalle cada una de las zonas, estas micrografías corresponden al *VPP*, y no presentan diferencias con las observadas en el *RPP*. La zona contigua a la fisura inicial (A) se denomina zona de inducción de la fractura [7], y es aquí donde se acelera la fisura para provocar la rotura frágil del material. En esta zona la superficie presenta una topografía en forma de parches generada por la rotura de la estructura fibrilar de las *crazes* (Fig. 7.a). A continuación viene la zona rugosa (B). Como se puede observar en la Fig. 7.b, la topografía de la superficie de fractura en esta zona es mucho más rugosa que en la zona de inducción de la fractura, lo que está asociado a la propagación de la fisura a través de *crazes* a diferentes posiciones [6]. La suma de estas dos zonas representa la extensión de r_y . Finalmente se

encuentra la zona lisa donde la propagación de la fisura sucede sin deformación plástica (C).

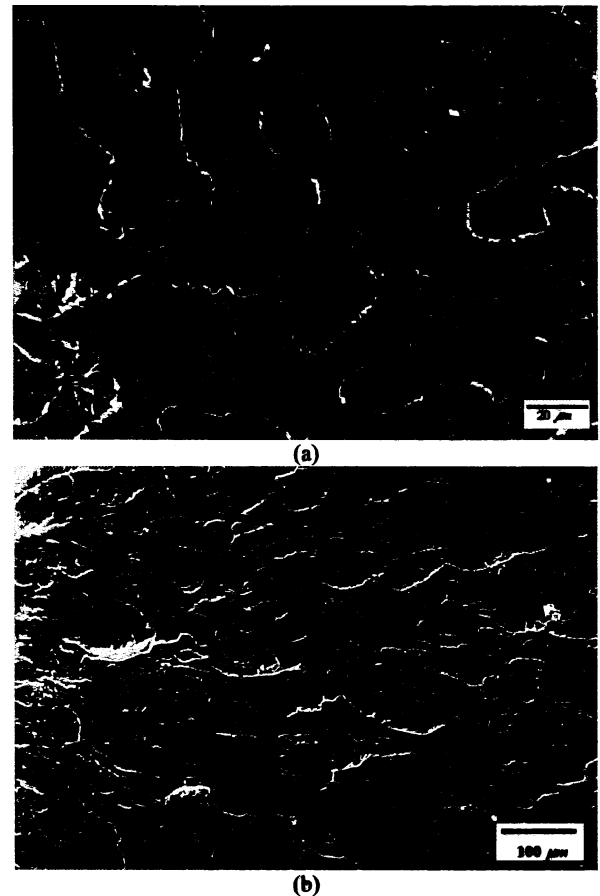


Fig. 7. Topología de la superficie de fractura en la zona de inducción a la fractura (a) y en la zona rugosa (b). Estas micrografías corresponden al *VPP*, y no presentan diferencias con las observadas en el *RPP*.

El análisis fractográfico ha demostrado que el principal mecanismo de deformación y fractura en ambos materiales es el *crazing*, que la deformación se desarrolla en una zona localizada en la punta de la fisura inicial, y que la propagación inestable de la fisura no implica ningún otro mecanismo de deformación. Por lo tanto, la diferencia de propiedades mostrada por el *VPP* y el *RPP* (Fig. 5) no se puede justificar únicamente por los micromecanismos de deformación y fractura. Donde sí se han observado diferencias es en el tamaño de la zona deformada plásticamente (r_y), siendo la r_y del *VPP* mayor que la del *RPP* [3].

El mayor tamaño de la zona deformada plásticamente (r_y) del *VPP* se debe a su menor tasa de cristalinidad (X_c), ya que a menor X_c mayor es la cantidad de material amorfo en el que las *crazes* pueden nuclear [8, 9], y consecuentemente r_y aumenta. Además, X_c también tiene un efecto indirecto sobre r_y , ya que cuanto menor es la cristalinidad menor es también el límite elástico (σ_y) [2]. Cuando se utiliza un modelo

puramente elástico para describir el estado tensional alrededor de la punta de una fisura (σ), el resultado es que σ tiende a infinito según se aproxima a la punta de la fisura [8]. Esto implica que todo el material que se encuentra en la zona de la solución elástica para la cual la tensión es superior al límite elástico (σ_y) estará deformado plásticamente (Fig. 8). Este modelo explica de manera simplificada la dependencia de r_y con respecto a σ_y , según la cual la zona deformada plásticamente por *crazing* es mayor cuanto menor es el límite elástico del material [7].

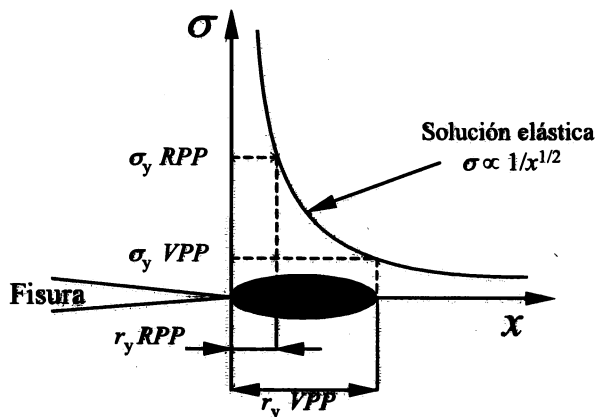


Fig. 8. Representación esquemática de la dependencia del tamaño de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura (r_y) con respecto al límite elástico (σ_y), en la que se puede apreciar el efecto del menor límite elástico del VPP.

Para explicar el efecto del tamaño de r_y sobre la tasa crítica de liberación de energía (G_{1c}), hay que recordar que los procesos de nucleación, crecimiento y fractura de las *crazes* son mecanismos que disipan energía [9, 10], por lo que cuanto mayor es el volumen deformado por *crazing* mayor es la energía absorbida durante la fractura del material [11]. Además, el mayor peso molecular del VPP también juega a su favor, ya que cuanto más largas son las moléculas mayor es el alargamiento a rotura que puede soportar la estructura fibrilar de las *crazes* [12], y la cantidad de energía disipada es también mayor. La suma de estos dos factores hace que el VPP presente un mayor valor de G_{1c} .

El mayor valor de K_{1c} del VPP se justifica por dos fenómenos diferentes; su mayor tamaño de r_y y peso molecular. Una zona deformada plásticamente más grande implica un mayor número de *crazes*. Por lo tanto, la carga externa se reparte entre un mayor número de ellas, y hace que para romper la estructura fibrilar sea necesario una carga externa superior, con el consecuente aumento de K_{1c} [13]. Además, las microcavidades generadas durante la nucleación de las *crazes* reducen el nivel de restricción de la deformación, relajando la concentración de tensiones [11]. Por lo tanto, cuanto más numerosas son las *crazes* mayor será K_{1c} .

Como se ha comentado anteriormente, el tercer factor que influye sobre la mayor tenacidad del VPP es su mayor peso molecular. Por un lado el efecto se debe a la menor tasa de cristalinidad desarrollada por los materiales de alto peso molecular, que se traduce en un mayor volumen de material deformado por *crazing* [14]. Pero existe también un efecto directo que es la mayor resistencia de la estructura fibrilar de los materiales con altos pesos moleculares [12, 15, 16]. La densidad de moléculas de enlace de la estructura aumenta con el peso molecular, y es este mayor nivel de puntos de conexión el que confiere una mayor resistencia a las *crazes*, mejorando la tenacidad del material.

Existen numerosos trabajos de investigación [17, 18, 19] que argumentan la importancia de la estructura esferulítica en el control de la fractura del PP. Muchos de los trabajos, guiados por la creencia de que puede existir una equivalencia con el efecto del tamaño de grano en los materiales metálicos, se centran en el análisis del tamaño esferulítico. No obstante, el efecto del tamaño esferulítico es difícilmente separable del resto de los parámetros microestructurales tales como la tasa de cristalinidad, el espesor laminar o la densidad de moléculas de enlace [11]. En un estudio realizado por Ouederni [18], y en el que se tienen en cuenta simultáneamente todos estos parámetros, se demuestra que el factor que controla la fractura del PP no es el diámetro esferulítico, sino la estructura interna de las esferulitas. Los resultados del presente trabajo confirman lo demostrado por Ouederni, ya que el PP con menor tamaño esferulítico, el RPP, presenta la tenacidad más baja. Debe tenerse en cuenta que los resultados obtenidos sugieren que el RPP posee una estructura intracsferrulítica menos resistente debido a la menor densidad de moléculas de enlace, como consecuencia de su menor peso molecular.

CONCLUSIONES

Pequeñas variaciones en el peso molecular y/o en la tasa de cristalinidad tiene consecuencias en el comportamiento a fractura del polipropileno, lo que se detecta mediante los parámetros característicos de la Mecánica de la Fractura (K_{1c} y G_{1c}). Por lo tanto, la principal conclusión de este proyecto es que los parámetros de la Mecánica de la Fractura son muy sensibles a las variaciones microestructurales, y que es una técnica eficaz para caracterizar la degradación del polipropileno inducida por el reciclaje mecánico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a todos los componentes del Centre Català del Plàstic su colaboración en la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Hinsken, H., Moss, S., Pauquet, J. R. y Zweifel, H., "Degradation of polyolefins during melt processing", *Polym. Degrad. Stab.*, 34, 279-293 (1991).
- [2] Aurrekoetxea, J., Sarrionandia, M. A., Urrutibeascoa, I. y MasPOCH, M. Ll., "Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene", *J. Mater. Sci.*, 34, 511-526 (2001).
- [3] Aurrekoetxea, J., Sarrionandia, M. A., Urrutibeascoa, I. y MasPOCH, M. Ll., "Fracture behaviour of virgin and recycled isotactic polypropylene", *J. Mater. Sci.*, 36, 5073-5078 (2001).
- [4] Grelmann W., Seidler, S. y Hesse, W. "Procedure for determining the crack resistance behaviour using the instrumented Charpy impact test" en *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*, (Ed. Grelmann, W. y Seidler, S.), Springer, Berlin, 2001, pp 69-104.
- [5] Williams, J. G., "Fracture mechanics of Polymers", Ellis Horwood Limited, Chichester, 1987, pp.21-61.
- [6] Gensler, R., Plummer, C. J. G., Grein, C. y Kausch, H. H., "Influence of the loading rate on the fracture resistance of isotactic polypropylene and impact modified isotactic polypropylene", *Polymer*, 41, 3809-3819 (2000).
- [7] Tjong, S. C., Shea, J. S., y Ly, R. K. Y., "Morphological behaviour and instrumented dart impact properties of β -crystalline-phase polypropylene", *Polymer*, 37, 2309-2316 (1997).
- [8] Pascoe, K. J., "General Fracture Mechanics" en *Failure of Plastics* (Ed. Brostow, W. y Corneliusen, R. D.) Hanser, Munich, 1986, pp. 119-143.
- [9] Friedrich, K., "Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics" en *Crazing in Polymers*, (Ed. Kausch, H. H.) Springer-Verlag, Berlin, 1983, pp. 225-274.
- [10] Jancar, J., DiAnselmo, A., DiBenedetto, A. T. y Kucera, J., "Failure mechanics in elastomer toughened polypropylene", *Polymer*, 34, 1684-1694, (1993).
- [11] Sugimoto, M., Ishikawa, M. y Hatada, K., "Toughness of polypropylene", *Polymer*, 36, 3675-3682, (1995).
- [12] Greco, R. y Ragosta, G., "Isotactic polypropylenes of different molecular characteristics: influence of crystallization conditions and annealing on the fracture behaviour", *J. Mater. Sci.*, 23, 4171-4180 (1988).
- [13] Karger-Kocsis, J., "Microstructural aspects of fracture in polypropylene and its filled, chopped and fiber mat reinforced composites" en *Polypropylene Structure, blends and composites: Composites Vol. 3*, (Ed. Karger-Kocsis, J.) Chapman & Hall, London, 1995, 142-201.
- [14] Ibhaddon, A. O., "Fracture mechanics of polypropylene: Effects of molecular characteristics, crystallisation conditions and annealing on morphology and impact performance", *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 2657-2661 (1998)
- [15] Ishikawa, M., Ushui, K., Kondo, Y., Hatada K. y Gima S., "Effect of tie molecules on the craze strength of polypropylene", *Polymer*, 37, 5375-5379 (1996).
- [16] Kinloch, A. J. y Young, R. J., "Fracture Behaviour of Polymers", Applied Science Publishers, Londres, 1983, pp. 147-181.
- [17] Friedrich, K., "Analysis of crack propagation in isotactic polypropylene with different morphology", *Progr. Colloid Polymer Sci.*, 64, 103-112 (1978).
- [18] Ouederni, M. y Phillips, P. J., "Influence of morphology on the fracture toughness of isotactic polypropylene", *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 33, 1313-1322 (1995).
- [19] Way, J. L., Atkinson, J. R. y Nutting, J., "The effect of spherulite size on the fracture morphology of polypropylene", *J. Mater. Sci.*, 9, 293-299 (1974).