

TESIS DOCTORAL

APLICACIÓN DEL MÉTODO DEL TRABAJO
ESENCIAL DE FRACTURA AL ESTUDIO DE FILMS
DE POLIPROPILENO Y DE COPOLÍMEROS
PROPILENO-ETILENO EN BLOQUES

Didac Ferrer Balas

2001



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA

**APLICACIÓN DEL MÉTODO DEL TRABAJO ESENCIAL DE
FRACTURA AL ESTUDIO DE FILMS DE POLIPROPILENO Y DE
COPOLÍMEROS PROPILENO-ETILENO EN BLOQUES**

Memoria presentada por:

DIDAC FERRER BALAS

para optar al grado de

Doctor por la UPC

Directora:

Ma. LLUÏ SA MASPOCH RULDUÀ

Profesora Titular de Universidad

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA**

Barcelona, Mayo de 2001

AGRAÏMENTS

Vull agrair, abans que a ningú, a la directora d'aquest treball, la professora Maria Lluïsa MasPOCH, pels seus consells i comentaris, però sobretot per la confiança que m'ha demostrat durant aquests quatre anys de tan estreta col·laboració.

També, com no, al professor Antoni Martínez que va posar la primera pedra en el grup per tal que tants fruits, com aquest treball, fossin una realitat. Vull agrair-li també que m'acollís al Centre Català del Plàstic des que aquest obrí les seves portes.

A tots aquells companys i companyes del grup amb qui hem compartit tantes hores de treball i també d'altres coses, i que m'heu ajudat sempre que ho he necessitat. Moltes gràcies Tonigo, Julio, Abdenour, Nacho, Filipa, Ricard, Orlando, Cédric, Miguel, David, Reme, Haritz, José, Johan, Conchi, Cristian, Jesús, y tants altres.

També a tots i cadascun dels companys i companyes del Departament, en especial a en Jerôme i en Conrado del grup de Biomaterials, i a la Montse i en Jose Maria de Microscopia.

Òbviament, he d'agrair a les persones que m'han acollit en els seus grups i laboratoris de recerca. En especial, al professor Jozsef Karger-Kocsis, que em va donar la oportunitat de treballar amb ell durant dues setmanes a l'Institute für Verbundwerkstoffe de Kaiserlautern. També, al professor Yiu-Wing Mai, per acollir-me en el seu grup del Center for Advanced Materials Technology de Sydney durant tres mesos. Altres persones també m'han ajudat molt, com els professors Josep Maria Salla, del Departament de Màquines i Motors Tèrmics, Sebastian Muñoz, Jordi Bou i Iñaki Iribaren del Departament d'Enginyeria Química, així com en Jon Aurrekoetxea, de l'Eskola Politeknikoa de Mondragón.

Així mateix, vull expressar el meu agraïment a aquells companys amb qui ens hem creuat durant aquest temps, com en Christophe Ageorges i l'Emma Ching, amb qui vam compartir part del treball realitzat a Sydney. També a l'Araceli de la Unitat de Tercer Cicle, per la seva gentilesa i disponibilitat.

Aquest treball no hagués estat possible sense el suport d'una Beca FPI de la CICYT. També vull agrair les empreses Targor i Tecniplàstica Extrusió (especialment a Albert Foguet i a Josep Soriano) per facilitar-nos els materials per a l'estudi.

Als meus pares, que tenen gran part de culpa de que això estigui escrit.

I, sobretot, vull agrair la paciència i suport de la Maria José, i demanar disculpes tant a ella com a la nostra filla Carlota, que va venir a veure'ns el dia que començava a escriure el Capítol 3, i que han vist com aquesta tesi ens ha robat tant de temps que ens corresponia als tres, sens dubte.

Barcelona, Abril de 2000

RESUM

En aquest treball, es presenta l'estudi de les propietats de fractura de films de polipropilè (PP) i copolímers etilè-propilè en blocs (EPBC) per mitjà de la tècnica del Treball Essencial de Fractura (EWF). Aquesta tècnica es mostra com una alternativa molt adaptada per a l'aplicació de la Mecànica de la Fractura a films dúctils, i permet separar l'energia total de fractura en un terme *essencial*, que fa referència al treball real de fractura, i un terme *no essencial*, relatiu a la dissipació d'energia de deformació plàstica al voltant del camí de fractura.

En una primera part, s'estudien les condicions òptimes d'assaig de la tècnica EWF per aplicar-la a films de polímers dúctils, analitzant la influència de variables d'assaig com són les dimensions de la proveta, la velocitat d'assaig o el mode de fractura.

En una segona part, s'ha estudiat la relació entre els paràmetres de fractura obtinguts mitjançant la tècnica EWF i diferents propietats referents a l'estructura del material. Entre aquestes, s'ha analitzat la influència de les característiques cristal·lines, modificades per un procés de recuit previ als assajos, i del contingut d'etilè a diferents temperatures d'assaig. S'han aplicat nombroses tècniques de caracterització tant mecàniques i de fractura com físico-químiques.

Els resultats mostren que el mètode EWF s'adapta bé a la necessitat de caracteritzar la fractura de films polimèrics, i permet estudiar la relació entre la seva estructura i les propietats de fractura que presenten. Alhora, es plantegen diferents modificacions del mètode que permeten potenciar les seves possibilitats. S'observa que al millorar la perfecció cristalina dels materials estudiats, el terme essencial augmenta en detriment del terme no essencial. També es demostra que la presència d'etilè en els EPBC minimitza la gran dependència que presenten les propietats de fractura del PP homopolímer en variar la temperatura, i es relaciona aquest comportament amb els canvis dels mecanismes de deformació predominants en el material.

RESUMEN

En este trabajo, se presenta el estudio de las propiedades de fractura de films de polipropileno (PP) y copolímeros etileno-propileno (EPBC) por medio de la técnica del Trabajo Esencial de Fractura (EWF). Esta técnica se muestra como una alternativa muy adaptada para la aplicación de la Mecánica de la Fractura en films dúctiles, y permite separar la energía total de fractura en un término *esencial*, que hace referencia al trabajo real de fractura, y un término *no esencial*, relativo a la disipación de energía de deformación plástica alrededor del camino de fractura.

En una primera parte, se estudian las condiciones óptimas de ensayo de la técnica EWF para aplicarla a films de polímeros dúctiles, estudiando la influencia de variables de ensayo como son las dimensiones de probeta, la velocidad de ensayo o el modo de fractura.

En una segunda parte, se ha estudiado la relación entre los parámetros de fractura obtenidos mediante la técnica EWF y distintas propiedades referentes a la estructura del material. Entre éstas, se ha analizado la influencia de las características cristalinas, modificadas por un proceso de recocido previo a los ensayos, y del contenido de etileno a diferentes temperaturas de ensayo. Se han aplicado numerosas técnicas de caracterización, tanto mecánicas y de fractura como físico-químicas.

Los resultados muestran que el método EWF se adapta bien a la necesidad de caracterizar la fractura de films poliméricos, y permite estudiar la relación entre su estructura y las propiedades de fractura que presentan. También se plantean diferentes modificaciones del método que permiten potenciar sus posibilidades. Se observa que al mejorar la perfección cristalina de los materiales estudiados, el término esencial aumenta en detrimento del término no esencial. También se demuestra que la presencia de etileno en los EPBC minimiza la gran dependencia que presentan las propiedades de fractura del PP homopolímero al variar la temperatura, y se relaciona este comportamiento con los cambios de los mecanismos de deformación predominantes en el material.

ABSTRACT

In this work, the study of the fracture properties of polypropylene (PP) and ethylene-propylene block copolymers (EPBC) films by means of the Essential Work of Fracture (EWF) method is presented. This method is considered as a suitable alternative for applying Fracture Mechanics to ductile films, allowing the separation of the total fracture energy into two different items: an *essential* term, related to the actual fracture work, and a *non essential* term, related to the plastic deformation energy dissipation occurring in the region surrounding the fracture path.

In a first part, the optimal EWF method test conditions for ductile plastic films are studied, by analysing the influence of such test variables as the specimen dimensions, the test rate or the fracture mode.

In a second part, the relationship between the fracture parameters obtained by applying the EWF method and different materials structural properties are studied. Among these properties, the influence of the crystalline characteristics, modified by an annealing process before the tests, and that of the ethylene content at different test temperatures have been analysed. Various mechanical, fracture and physico-chemical characterisation techniques have been applied.

The results show that the EWF method is very suitable to assess the fracture of polymeric films, and therefore to study the relationship between their structure and the fracture properties that they present. In addition, various modifications of the method are proposed in order to improve its possibilities. It is observed that as the crystalline perfection grows, the essential term increases but the non-essential term decreases. It is also shown that the ethylene presence in the EPBC minimises the strong temperature dependence shown by the fracture properties of the PP homopolymer. This behaviour is related to the predominant deformation mechanisms in the material.

RESUME

Cet ouvrage présente l'étude des propriétés de rupture de films de polypropylène (PP) et de copolymères éthylène-propylène en blocs (EPBC) par moyen de la méthode du Travail Essentiel de Rupture (EWF). Cette technique se révèle comme une alternative très adaptée à l'application de la Mécanique de la Rupture aux films ductiles, et permet la séparation de l'énergie totale de rupture en un terme *essentiel*, qui fait référence au travail réel de rupture, et en un terme *non essentiel*, relatif à la dissipation d'énergie de déformation plastique autour du chemin de rupture.

Dans une première partie, les conditions optimales d'essai de la technique EWF pour l'application aux polymères ductiles sont étudiées, tout en analysant l'influence de variables d'essai telles que les dimensions de l'éprouvette, la vitesse de l'essai, ou le mode de rupture.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la relation entre les paramètres de rupture obtenus par la méthode EWF et différentes propriétés de la structure du matériau. Parmi celles-ci, nous avons analysé l'influence des caractéristiques cristallines, modifiées par un processus de recuit préalable aux essais, et de l'effet du contenu en éthylène à différentes températures d'essai. Plusieurs techniques de caractérisation, aussi bien mécaniques, que de rupture, que physico-chimiques ont été utilisées.

Les résultats montrent que la méthode EWF est très adaptée à la caractérisation de la rupture de films de polymères, et permet d'étudier la relation entre leur structure et leurs propriétés de rupture. Nous présentons, aussi, différentes approches modifiées de la technique EWF qui permettent d'accroître son potentiel. Il est observé que, quand la perfection cristalline des matériaux étudiés augmente, le terme essentiel augmente lui aussi, mais le terme non essentiel présente une tendance opposée. De même, il est démontré que la présence d'éthylène dans les EPBC a un effet de minimisation de l'importante dépendance que le PP homopolymère présente vis-à-vis de la température, et ce comportement est relié aux changements des mécanismes de déformation prédominants dans le matériau.

ÍNDICE

AGRAÏMENTS	I
RESUM	III
RESUMEN.....	IV
ABSTRACT	V
RÉSUMÉ.....	VI
ÍNDICE.....	VII
NOMENCLATURA.....	XII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL	3
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS.....	7
CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA	11
2.1 MECÁNICA DE LA FRACTURA ELÁSTICO LINEAL.....	11
2.1.1 CRITERIO TENSIONAL.....	11
2.1.2 CRITERIO ENERGÉTICO.....	12
2.1.3 CONSIDERACIONES SOBRE LOS CRITERIOS TENSIONAL Y ENERGÉTICO.	12
2.1.4 DEFORMACIÓN PLÁSTICA EN LA PUNTA DE LA GRIETA.....	15
2.2. MECÁNICA DE LA FRACTURA ELASTO-PLÁSTICA	18
2.2.1 INTEGRAL J.....	18
2.3 MECÁNICA DE LA FRACTURA POST-CEDENCIA: TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (EWF)	22
2.3.1 RESUMEN HISTÓRICO DE APORTACIONES AL MÉTODO EWF.....	22
2.3.2 TEORÍA DEL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA.....	25
2.3.2.1 Método experimental del EWF.....	28
2.3.2.2 Criterio de longitud de ligamento mínima	29
2.3.2.3 Criterio de longitud de ligamento máxima.....	31
2.3.3 DETERMINACIÓN DEL TRABAJO PLÁSTICO ESPECÍFICO.....	32
2.3.4 SEPARACIÓN DE LAS CONTRIBUCIONES DE INICIACIÓN Y PROPAGACIÓN	33
2.3.5 INTERRELACIONES ENTRE LOS DIFERENTES PARÁMETROS DE FRACTURA	34
2.3.6 APLICACIONES DEL EWF.....	36
2.3.6.1 Influencia de la velocidad de ensayo	36

2.3.6.2	Influencia de la Temperatura de ensayo	37
2.3.6.3	Influencia de la geometría de probeta	38
2.3.6.4	Tipo de materiales en los que se aplica EWF.....	38
2.3.7	SIMULACIÓN NUMÉRICA.....	39
2.3.8	APLICACIÓN DEL EWF A FILMS EN MODO DE DESGARRO.....	40
2.3.8.1	Método TZM: una nueva propuesta para aplicar EWF en desgarro para polímeros dúctiles.....	41
2.4	MECANISMOS DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA	46
2.4.1	MECANISMOS EN SISTEMAS POLIMÉRICOS MONOFÁSICOS	47
2.4.1.1	Cedencia por cizalladura	47
2.4.1.2	Crazing.....	49
2.4.2	MECANISMOS EN SISTEMAS POLIMÉRICOS MULTIFÁSICOS	50
2.4.2.1	Deformación de la partícula elastomérica.....	50
2.4.2.2	Crazing múltiple	51
2.4.2.3	Cedencia por cizalladura múltiple.....	52
2.4.2.4	Crazing y cedencia por cizalladura simultáneos	52
2.4.2.5	Cavitación de partículas y cedencia por cizalladura	54

CAPÍTULO 3. MATERIALES **59**

3.1	POLIPROPILENO ISOTÁCTICO (IPP)	59
3.1.1	GENERALIDADES.....	59
3.1.2	MORFOLOGÍA.....	60
3.1.2.1	Polimorfismo.....	61
3.2	MODIFICACIONES DEL POLIPROPILENO A IMPACTO.....	64
3.2.1	COPOLÍMEROS	64
3.2.1.1	Copolímeros etileno-propileno al azar.....	64
3.2.1.2	Copolímeros etileno-propileno en bloque.....	65
3.2.2	MEZCLAS	66
3.3	PROCESADO DE FILMS	67
3.3.1	EXTRUSIÓN PLANA CON CALANDRADO.....	67
3.3.1.1	Film no orientado.....	67
3.3.1.2	Film orientado.....	68
3.3.2	EXTRUSIÓN-SOPLADO	69
3.3.2.1	Film no orientado.....	69
3.3.2.2	Film orientado.....	70
3.4	MATERIALES DEL ESTUDIO.....	72
3.4.1	GRADOS DE PP ESTUDIADOS	72
3.4.2	PREPARACIÓN	74
3.4.2.1	Material EX.....	74
3.4.2.2	Materiales H0, C1, C2 y C3.....	74

CAPÍTULO 4. MÉTODOS EXPERIMENTALES

79

4.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	79
4.1.1	DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	79
4.1.2	ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN POR INFRARROJOS.....	79
4.1.3	ANÁLISIS TÉRMICO POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO....	81
4.1.4	ANÁLISIS DINAMO-MECÁNICO.....	82
4.1.5	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	83
4.2	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y DE FRACTURA	85
4.2.1	ENSAYO DE TRACCIÓN	85
4.2.2	ENSAYO DDENT.....	86
4.2.2.1	Preparación de las probetas	87
4.2.2.2	Realización de los ensayos de EWF	88
4.2.2.3	Determinación del factor de forma β	89
4.2.3	ENSAYO DE DESGARRO	89
4.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	90
4.4	OTRAS TÉCNICAS	92
4.4.1	TERMOGRAFÍA INFRARROJA.....	92
4.4.2	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	92
4.4.3	MEDICIÓN DEL ESPESOR DE PROBETA.....	93

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

97

5.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	97
5.1.1	ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	97
5.1.2	ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS COPOLÍMEROS.....	98
5.1.3	COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO.....	100
5.1.3.1	Influencia del contenido de etileno.....	100
5.1.3.2	Influencia del recocido.....	101
5.1.4	COMPORTAMIENTO TÉRMICO.....	102
5.1.4.1	Transformación de fase inducida por recocido.....	103
5.1.4.2	Transformación de fase inducida por deformación plástica.....	107
5.1.4.3	Influencia del proceso de transformación.....	109
5.1.5	ESTRUCTURA CRISTALINA.....	110
5.1.6	CONCLUSIÓN	111
5.2	VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN .	113
5.2.1	COMPOSICIÓN (CONTENIDO DE ETILENO)	113
5.2.2	VELOCIDAD DE ENSAYO EN EL RANGO DE VELOCIDADES ESTÁTICAS	115
5.2.3	ESPESOR DE PROBETA.....	115
5.2.3.1	Material EX.....	115
5.2.3.2	Materiales H0, C1, C2 y C3.....	116

5.2.4	RECOCIDO.....	116
5.2.5	TEMPERATURA DE ENSAYO	121
5.2.6	ORIENTACIÓN MOLECULAR	121
5.2.7	CONCLUSIÓN	123
5.3	ESTUDIO PRELIMINAR DE LA TÉCNICA EWF.....	125
5.3.1	COMPORTAMIENTO DE FRACTURA DE PROBETAS DDENT	126
5.3.1.1	Estudio de la evolución de la zona plástica por termografía infrarroja	130
5.3.1.1	Estudio de la geometría de la zona plástica.....	136
5.3.2	VARIABLES GEOMÉTRICAS DE PROBETA.....	138
5.3.2.1	Anchura de la probeta.....	139
5.3.2.2	Longitud de la probeta	141
5.3.2.3	Efecto del espesor de probeta.....	143
5.3.3	EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE ENSAYO EN EL RANGO ESTÁTICO.....	161
5.3.4	SEPARACIÓN DE LAS CONTRIBUCIONES ENERGÉTICAS DE FRACTURA...	164
5.3.4.1	Influencia de la longitud de probeta.....	167
5.3.4.2	Influencia de la velocidad.....	170
5.3.4.3	Discusión.....	171
5.3.5	APLICACIÓN DEL EWF EN MODO DE FRACTURA DE DESGARRO.....	174
5.3.5.1	Comportamiento de desgarro.....	174
5.3.5.2	Influencia de la longitud de ligamento	176
5.3.5.3	Influencia del espesor.....	178
5.3.5.4	Influencia de la velocidad de ensayo.....	179
5.3.5.5	Discusión.....	184
5.3.6	CONCLUSIÓN	185
5.4	ESTUDIO DE LA RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO DE FRACTURA	188
5.4.1	EFFECTO DEL RECOCIDO	188
5.4.2	INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ETILENO.....	196
5.4.2.1	A temperatura ambiente.....	196
5.4.2.2	A temperaturas de -40 a 70 °C	197
5.4.3	MECANISMOS DE DEFORMACIÓN	216
5.4.3.1	Fractografía.....	216
5.4.3.2	Observaciones por SEM de las secciones de las zonas deformadas	225
5.4.3.3	Relaciones entre los parámetros de fractura y las observaciones por SEM.....	231
5.4.4	CONCLUSIÓN	236

<u>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES</u>	241
CONCLUSIONES	241
PROPUESTAS PARA FUTUROS TRABAJOS	244
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	249
REFERENCIAS POR ORDEN DE APARICIÓN EN EL TEXTO.....	249
REFERENCIAS POR ORDEN DE AUTOR.....	258
<u>ANEXO 1. PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTA TESIS</u>	269

NOMENCLATURA

<i>a</i>	Longitud de grieta
<i>A</i>	Intensidad de radiación absorbida
<i>ABS</i>	Acrilo-Butilo-Estireno
<i>A₀</i>	Área de la sección transversal inicial de probeta
<i>A_{IT}</i>	Área de observación por termografía infraroja
<i>a_c</i>	Longitud crítica de grieta
<i>C</i>	Concentración de muestra en la ecuación de Lambert-Beer
<i>C1</i>	Grado de PP copolímero etileno-propileno en bloques con 5,5% de etileno
<i>C2</i>	Grado de PP copolímero etileno-propileno en bloques con 7,4% de etileno
<i>C3</i>	Grado de PP copolímero etileno-propileno en bloques con 12% de etileno
<i>C_{Et}</i>	Contenido de etileno de los copolímeros etileno-propileno en bloques
<i>CT</i>	Probeta compacta de tensión (entalla única)
<i>D</i>	Anchura a media altura de los picos de WAXS
<i>d</i>	Desplazamiento de las mordazas
<i>DDEN</i>	Probeta de doble entalla profunda ensayada a tracción
<i>DMA</i>	Análisis térmico dinámico-mecánico
<i>DOPZ</i>	Zona exterior de proceso difusa
<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido
<i>E</i>	Módulo de Young
<i>E'</i>	Módulo de almacenaje en DMA
<i>E''</i>	Módulo de pérdidas en DMA
<i>ELPP</i>	PP elastomérico
<i>EPBC</i>	Copolímero etileno-propileno en bloques
<i>EPDM</i>	Copolímero etileno-propileno-dieno al azar
<i>EPFM</i>	Mecánica de la Fractura Elasto-Plástica
<i>EPR</i>	Copolímero etileno-propileno al azar
<i>EFW</i>	Trabajo esencial de fractura
<i>EX</i>	Grado de PP homopolímero
<i>FPZ</i>	Zona de proceso de fractura
<i>G</i>	Tasa de liberación de energía
<i>G_c</i>	Tasa crítica de liberación de energía
<i>G_k</i>	Tasa crítica de liberación de energía en modo I
<i>h</i>	Altura de la zona plástica
<i>H0</i>	Grado de PP homopolímero
<i>HDPE</i>	Polietileno de alta densidad
<i>h_{FPZ}</i>	altura FPZ
<i>HIPS</i>	Poliestireno de alto impacto

<i>IOPZ</i>	Zona exterior de proceso intensa
<i>iPP</i>	Polipropileno isotáctico
<i>IR</i>	Espectroscopía de infrarrojos
<i>IT</i>	Termografía de infrarrojos
<i>J</i>	Integral de contorno
J_e	Componente elástica de la Integral J
J_c	Integral J crítica en modo I
J_p	Componente plástica de la Integral J
<i>K</i>	Factor de intensidad de tensiones
<i>k</i>	Constante dependiente de la geometría de la zona plástica
K_c	Factor crítico de intensidad de tensiones
K_{Ic}	Factor crítico de intensidad de tensiones en modo I
<i>l</i>	Longitud de ligamento
<i>L</i>	Tamaño aparente de cristal
\hat{l}^*	Longitud de ligamento mínima para tensión plana para ensayos EWF
\hat{l}	Longitud de ligamento máxima válida para ensayos EWF
L_0	Longitud calibrada de probeta de tracción
<i>LDPE</i>	Polietileno de baja densidad
<i>LEFM</i>	Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal
L_y	Longitud calibrada de probeta en el punto de cedencia
<i>MD</i>	Dirección longitudinal o de transformación
M_n	Masa molecular en número
<i>NR</i>	No-recocido
<i>OPZ</i>	Zona exterior de proceso o zona plástica
<i>P</i>	Carga aplicada de tracción
<i>PA</i>	Poliamida
<i>PBT</i>	Polibutilen-tereftalato
<i>PC</i>	Policarbonato
<i>PE</i>	Polietileno
<i>PEN</i>	Polietilen-naftalato
<i>PET</i>	Polietilen-tereftalato
<i>PMMA</i>	Polimetil-metacrilato
<i>POM</i>	Polioximetileno
<i>PP</i>	Polipropileno
<i>PTT</i>	Aumento de tenacidad por transformación de fase
<i>PVC</i>	Policloruro de vinilo
<i>PYFM</i>	Mecánica de la Fractura Post-Cedencia
P_y, P_{max}	Carga máxima aplicada
<i>Q</i>	Flujo de calor
<i>R</i>	Coeficiente de regresión lineal

<i>RX</i>	Rayos X
r_y, r_p	Tamaño de la zona plástica
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>SENB</i>	Probeta de entalla única ensayada a flexión
<i>SENT</i>	Probeta de entalla única profunda ensayada a tracción
<i>sm-PP</i>	Polipropileno isotáctico en forma cristalina esméctica
<i>t</i>	Espesor de probeta
<i>T</i>	Temperatura
t_0	Espesor de probeta máximo para tensión plana en LEFM
T_a	Temperatura ambiente
T_u	Temperatura umbral a partir de la cual la tenacidad disminuye
<i>tand</i>	Tangente del ángulo de desfase en DMA
t_c	Espesor de probeta mínimo para deformación plana
<i>TD</i>	Dirección transversal a la dirección de transformación
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_g^E	Temperatura de transición vítrea de los bloques de etileno
T_g^{PE}	Temperatura de transición vítrea del polietileno
T_g^P	Temperatura de transición vítrea de los bloques de polipropileno
T_g^{PP}	Temperatura de transición vítrea del polipropileno
T_m	Temperatura de fusión de la fase monoclinica del PP
T_m^{sm}	Temperatura de fusión de la fase esméctica
T_R	Temperatura de recocido
T_1	Temperatura del cuerpo observado por termografía infrarroja
<i>U</i>	Energía potencial (área bajo la curva carga-desplazamiento)
<i>u</i>	Desplazamiento en el contorno
U_e	Componente elástica de la energía total
U_p	Componente plástica de la energía total
<i>v</i>	Velocidad de desplazamiento de las mordazas
<i>W</i>	Anchura de probeta
w^*	Energía total de deformación
<i>WAXS</i>	Difracción de Rayos W de ángulo grande
W_f	Trabajo total de fractura
w_f	Trabajo específico de fractura
W_e	Trabajo esencial de fractura
w_e	Trabajo esencial específico de fractura
W_p	Trabajo no esencial o plástico de fractura
w_p	Trabajo no esencial o plástico específico de fractura
W_I	Trabajo de fractura de iniciación
W_{II}	Trabajo de fractura de propgación
w_e^I	Trabajo esencial específico de fractura en tensión plana de iniciación

W_e^{II}	Trabajo esencial específico de fractura en tensión plana de propagación
W_p^I	Trabajo plástico específico de fractura en tensión plana de iniciación
W_p^{II}	Trabajo plástico específico de fractura en tensión plana de propagación
$W_{e,m}$	Trabajo esencial específico de fractura en modo mixto
$W_{p,m}$	Trabajo plástico específico de fractura en modo mixto
$W_{e,m}^I$	Trabajo esencial específico de fractura en modo mixto de iniciación
$W_{e,m}^{II}$	Trabajo esencial específico de fractura en modo mixto de propagación
$W_{p,m}^I$	Trabajo plástico específico de fractura en modo mixto de iniciación
$W_{p,m}^{II}$	Trabajo plástico específico de fractura en modo mixto de propagación
$W_{l,e}$	Trabajo esencial específico de fractura en deformación plana
X_c	Porcentaje de fase cristalina o grado de cristalinidad
Z	Longitud de probeta entre mordazas
Z_t	Longitud total de probeta
D	Apertura de grieta
F	Factor de calibración de LEFM
a-PP	Polipropileno isotáctico en forma cristalina monoclinica
b	Factor de forma de la zona plástica
b^I	Factor de forma de la zona plástica de iniciación
b^{II}	Factor de forma de la zona plástica de propagación
b-PP	Polipropileno isotáctico en forma cristalina hexagonal
d_c	Apertura crítica de la grieta
e	Coefficiente de extinción
e_n	Deformación ingenieril
e_{PP}	Emisividad del polipropileno
g	Relación entre tensión máxima de probeta entallada (s_{net}) y tensión de cedencia (s_y)
g-PP	Polipropileno isotáctico en forma cristalina triclinica
l	Longitud de onda
n	Módulo de Poisson
s_{net}	Tensión máxima neta del ligamento en probetas entalladas
s_y, s_{max}	Tensión de cedencia o resistencia a la tracción
\bar{e}_n	Deformación verdadera
G	Contorno de la Integral J
h_e	Factor elástico de la Integral J
h_p	Factor plástico de la Integral J
t_c	Distancia entre partículas de refuerzo
k	Constante de Stephan-Boltzmann

Capítulo 1

Introducción General

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los films y las planchas delgadas de polímeros dúctiles tienen una presencia industrial muy importante, especialmente en el mercado del envase y embalaje, así como también en el de la agricultura, entre otros. En la mayoría de las aplicaciones, se requiere un buen control de las propiedades mecánicas y de la tenacidad del material. Sin embargo, se ha podido constatar que los ensayos mecánicos que se usan para caracterizar las propiedades de resistencia a la fractura de estas películas son fundamentalmente los ensayos de desgarro [1]. Estos últimos se basan en consideraciones de tipo empírico y no permiten obtener ningún parámetro intrínseco del material que sea comparable entre distintos materiales y/o configuraciones de ensayo, y que tenga un sentido físico bien establecido.

Se constata, además, que hasta la actualidad, no se han aplicado métodos que presenten unos fundamentos teóricos sólidos para la caracterización de la fractura de films poliméricos dúctiles. Básicamente, las razones de esta carencia se pueden atribuir, por un lado, al hecho que la teoría de la Mecánica de la Fractura clásica no es aplicable a aquellos materiales que no presentan un comportamiento elástico, o cuya plasticidad no sea muy reducida.

Por otro lado, los métodos de la Mecánica de la Fractura clásica más establecidos suelen estar desarrollados para la obtención de parámetros de fractura en condiciones de *deformación plana*, y en el caso de films, debido a su reducido espesor, difícilmente se dan estas condiciones de tensión, ocurriendo la fractura en condiciones más cercanas a las de *tensión plana*.

En este contexto, el método del Trabajo Esencial de Fractura (EWF), desarrollado inicialmente para metales dúctiles por Cotterell y Reddel [2], se ha revelado como un método alternativo muy adaptado a las necesidades planteadas anteriormente. Presenta distintas ventajas frente a los métodos

actuales, como puede ser que se basa en una teoría simple, lo que le proporciona unas bases muy sólidas y intuitivas. Asimismo, permite separar las propiedades del material en términos de trabajo real de fractura (término llamado *esencial*) y trabajo plástico (o también llamado *no esencial*), por lo que se pueden obtener por separado los parámetros que van asociados a procesos fundamentalmente distintos entre ellos.

En los últimos años, distintos grupos de investigación han destacado el interés del método del Trabajo Esencial de Fractura aplicado a polímeros. Entre las publicaciones aparecidas en la literatura relativas a la técnica, existen varios trabajos que hacen referencia a la aplicación de este método a polímeros con espesores de film [3-9] (entre 30 y 200 μm). En estos trabajos, se han demostrado las grandes posibilidades del método, aunque también se ha observado que todavía existen ciertas incertidumbres en referencia al método. Además, se ha observado que, en general, se ha profundizado poco en la relación estructura-propiedades, limitándose la mayoría de trabajos a obtener unos parámetros de fractura de forma relativamente independiente de las características morfológicas del material. En este sentido, se ha visto la necesidad de contribuir al desarrollo de la aplicación de esta técnica a polímeros con el presente trabajo, que pretende ser un estudio sistemático que permita establecer, por un lado, las condiciones experimentales idóneas, y, por el otro, que analice las relaciones entre la estructura del material y sus propiedades de fractura. Son objetivos de este trabajo, por un lado, estudiar si los resultados de la técnica del Trabajo Esencial de Fractura representan las propiedades intrínsecas de los materiales investigados; por otro lado, investigar sobre la sensibilidad de los parámetros de fractura determinados por esta técnica a cambios microestructurales y/o morfológicos en los materiales.

Para el presente estudio, se ha considerado oportuno estudiar las posibilidades de la técnica EWF en materiales comerciales estándares de gran uso en forma de films, y que presenten distintos grados con variaciones en su composición, lo cual hace suponer que se manifestarán presentando diferencias en sus propiedades de fractura. Se han seleccionado cinco grados basados en el polipropileno (PP), uno de los materiales de mayor uso comercial en la actualidad y que presenta una tasa de crecimiento muy importante [10]. Estos grados incluyen dos homopolímeros y tres copolímeros etileno-propileno en bloques con distintos contenidos de etileno, y que presentan una extendida gama de propiedades al impacto.

Se ha estructurado el presente trabajo en 5 grandes bloques. En el Capítulo 2, se encuentra una introducción teórica, en la que, por un lado, se presentan las bases de la teoría de la Mecánica de la Fractura, haciendo especial hincapié en la técnica del Trabajo Esencial de Fractura, su desarrollo y sus aplicaciones, con una tabla-resumen exhaustiva de los trabajos más relevantes sobre EWF publicados hasta la fecha; por otro lado, también se encuentra en este capítulo una descripción de los mecanismos de deformación plástica predominantes en los polímeros, que sirve de base para las discusiones finales del capítulo de resultados.

La descripción general sobre los materiales del tipo polipropileno y sus copolímeros, así como su procesado, se describe en el Capítulo 3. También se comentan en este capítulo las particularidades de los materiales estudiados en el presente trabajo.

En el Capítulo 4, se presentan los diferentes métodos experimentales que se han aplicado a lo largo de este trabajo, incluyendo diferentes apartados relativos a la caracterización de los materiales desde distintos puntos de vista, tanto físico-químicos, como desde una óptica mecánica y de fractura, así como también morfológica y fractográfica.

Los resultados obtenidos en este trabajo y su discusión se presentan en el Capítulo 5, que se ha dividido en cuatro grandes apartados. Al final de cada uno de ellos, se incluye un subapartado de conclusiones parciales. En primer lugar, se presentan los resultados referentes a la caracterización físico-química de los materiales estudiados, incluyendo aspectos como su composición química, su comportamiento viscoelástico y térmico, así como su estructura cristalina y morfológica. El segundo apartado, se dedica a los resultados de los ensayos de tracción del material, incluyendo el estudio de las distintas variables que se han considerado. En el tercero, se describen los resultados del estudio preliminar de la técnica EWF, con un análisis de las variables que afectan al método y sobre la separación de las contribuciones energéticas. Se incluye en esta sección un apartado sobre la aplicación del método EWF en modo de fractura de desgarro. En el cuarto apartado, se pretende relacionar la estructura del material con el comportamiento a fractura, con secciones dedicadas al efecto del recocido, a la influencia del contenido de etileno a distintas temperaturas de ensayo, así como a los mecanismos de deformación predominantes.

Finalmente, en el Capítulo 6 se presentan las conclusiones generales de este trabajo, que sintetizan de manera global las conclusiones parciales de cada subcapítulo. También se proponen en este capítulo posibles líneas futuras de trabajo.

OBJETIVOS

El presente trabajo ha sido planteado como un trabajo exploratorio de las posibilidades de la técnica del Trabajo Esencial de Fractura para la determinación de las propiedades de fractura de polímeros, y sus objetivos principales han sido los siguientes:

1. Establecer las condiciones experimentales y la técnica de ensayo adecuadas para la aplicación del método del Trabajo Esencial de Fractura en films poliméricos dúctiles.

- Realizar una exploración bibliográfica preliminar para determinar el estado del arte en el ámbito de estudio.
- Investigar las variables de ensayo que pueden afectar a los resultados de EWF.

2. Aplicar el método EWF a polipropileno homopolímero y copolímeros para estudiar la sensibilidad de la técnica EWF a variables microestructurales y morfológicas del material.

- Aplicar la técnica EWF al estudio del efecto de la microestructura cristalina sobre las propiedades de fractura.
- Aplicar la técnica EWF al estudio del efecto de la composición de etileno sobre las propiedades de fractura a distintas temperaturas.
- Relacionar las propiedades de fractura con la morfología y mecanismos de deformación predominantes del material.

Capítulo 2

Introducción Teórica

Capítulo 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.1 MECÁNICA DE LA FRACTURA ELÁSTICO LINEAL

Actualmente, la Mecánica de la fractura elástico-lineal (LEFM) se ha consolidado para la caracterización de las propiedades de fractura de materiales poliméricos y compuestos [11, 12]. Esta teoría asume que el origen de la falla de un cuerpo es una grieta con un radio de curvatura próximo a cero (idealmente aguda), en cuya zona de proceso (punta de grieta) la relación entre la tensión y la deformación es lineal y descrita por la Ley de Hooke. Según la LEFM, la tenacidad a la fractura de un material puede representarse por el factor de intensidad de tensiones (K) y la tasa de liberación de energía (G).

2.1.1 Criterio tensional

El criterio tensional se basa en las concentraciones de tensiones que se producen alrededor de la punta de la grieta, y se considera que la fractura ocurre cuando K alcanza un valor crítico (K_c), que se define como:

$$K_c = s_y Y \sqrt{a_c} \quad (2.1)$$

donde s_y es la tensión de cedencia del material, a_c es el tamaño crítico de grieta, y Y un factor geométrico que depende del tipo de probeta. La estandarización de los procedimientos experimentales para la determinación de K_c ha llevado a la elaboración de una versión modificada de la norma para metales adaptada para polímeros [13].

2.1.2 Criterio energético

La tasa de liberación de energía, G , es una medida de la energía necesaria para la extensión de la grieta en una unidad de área. Para una probeta deformada de forma totalmente elástica, puede definirse según:

$$G = -\frac{1}{t} \frac{dU}{da} \Big|_{\Delta} \quad (2.2)$$

donde t es el espesor de probeta, dU es la energía disponible, da es la propagación de grieta y Δ el desplazamiento. Según la LEFM, la fractura inestable ocurre cuando G alcanza un valor crítico, G_c . Desde un punto de vista experimental, este parámetro crítico puede calcularse a partir de la energía total de fractura U :

$$G_c = \frac{U}{tW\Phi} \quad (2.3)$$

donde W es la anchura de la probeta, y Φ un factor de calibración que depende de la configuración de ensayo.

2.1.3 Consideraciones sobre los criterios tensional y energético

Los parámetros críticos K_c y G_c dependen de las condiciones de tensión de la zona de la punta de la grieta, ya sean de *tensión plana* o bien de *deformación plana*). En general, el valor crítico de tenacidad es mayor en *tensión plana* que en *deformación plana* (Fig. 2.1) [12], debido a las mayores restricciones a la contracción existentes en el segundo caso (Fig. 2.2), ya que el estado de tensiones dominante en la fractura en condiciones de *tensión plana* reduce la deformabilidad. A parte de ser un parámetro más conservador, el valor crítico en *deformación plana* tiene la ventaja de depender menos del espesor de la probeta.

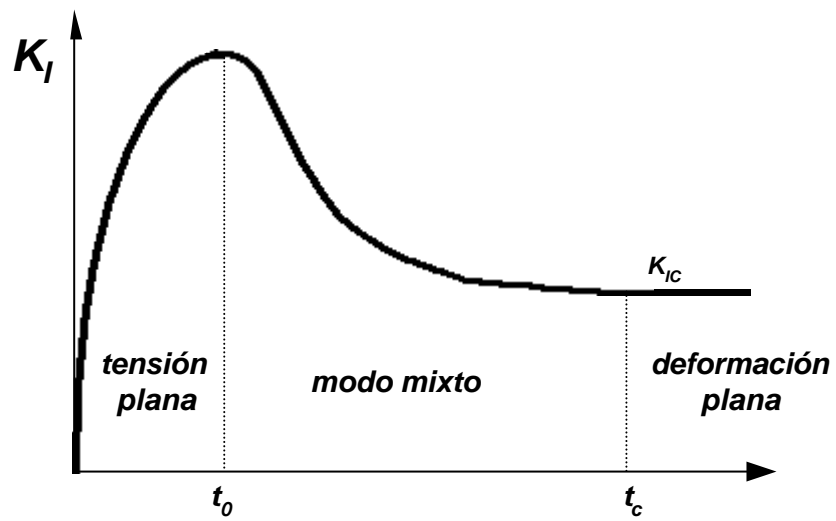


Fig. 2.1. Variación de K_{Ic} con el espesor de probeta [12].

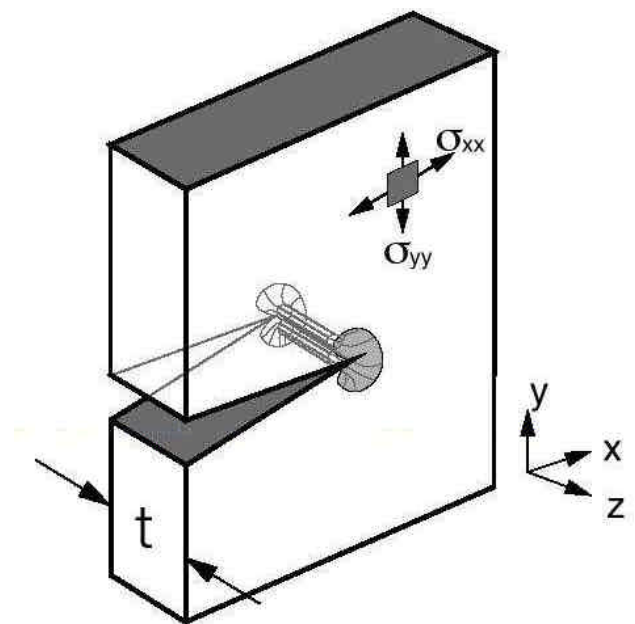


Fig. 2.2. Representación esquemática de los distintos estados de tensiones en la punta de la grieta: tensión plana en la superficie; deformación plana en el interior (tomado de la referencia [14]).

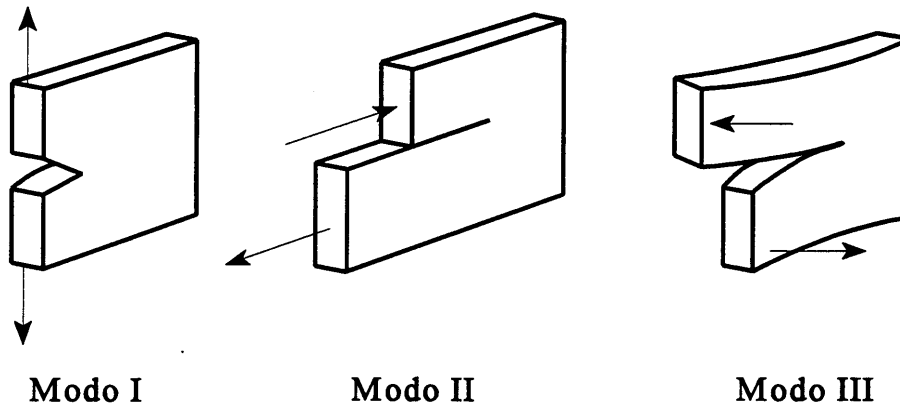


Fig. 2.3. Los tres modos básicos de fractura. (a) apertura; (b) cizalladura; (c) desgarro (tomado de la referencia [15]).

Otro aspecto importante es el modo de fractura, existiendo tres casos básicos (representados en la Fig. 2.3). En modo I (apertura), las relaciones entre K_{Ic} y G_{Ic} (el subíndice I hace referencia al modo de fractura) son las siguientes [16]:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E^*} \quad (2.4)$$

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

Para garantizar condiciones de *deformación plana*, es habitual considerar el criterio geométrico siguiente:

$$a, (W-a), t \geq 2.5 \left(\frac{K_{Ic}}{s_y} \right)^2 \quad (2.5)$$

donde t y W son el espesor y la anchura de la probeta, a es la longitud inicial de grieta, K_{Ic} es el factor crítico de intensidad de tensiones en modo I, y s_y es la tensión de cedencia del material. Para la mayoría de polímeros vítreos y algunos semicristalinos, como polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno (PS), polietileno de alta densidad (HDPE), así como para materiales compuestos termoestables, los requerimientos citados son fáciles de conseguir. Sin embargo, para distintos y numerosos materiales poliméricos con alta tenacidad y baja tensión de cedencia, la restricción de la LEFM de cedencia a pequeña escala conlleva una severa limitación de la aplicabilidad de la

LEFM en *deformación plana*. Así, su uso sólo es viable a muy bajas temperaturas, ya que la aplicación del criterio puede llegar a dar valores muy poco realistas en cuanto a su aplicabilidad experimental (por ejemplo, en el caso de una poliamida tenaz, usando los valores de $K_{Ic} = 8.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y $s_y = 50 \text{ MPa}$, se obtiene $t \geq 70 \text{ mm}$, $W \geq 140 \text{ mm}$).

2.1.4 Deformación plástica en la punta de la grieta

La evolución de la LEFM llevó a la consideración de una cierta plasticidad en la punta de la grieta. En este sentido, fueron Irwin y colaboradores [17] los primeros en sugerir un análisis cuantitativo basado en el efecto de la zona plástica en la punta de la grieta, proponiendo una modificación del factor de intensidad de tensiones (Ec. 2.1), calculado a partir de una longitud de grieta equivalente a la real sumada a un término correspondiente al tamaño de la zona plástica:

$$K_c = s_y Y \sqrt{a_c + r_y} \quad (2.6)$$

donde s_y es la tensión de cedencia del material, a_c es el tamaño crítico de grieta, Y es un factor geométrico que depende del tipo de probeta y el nuevo término, r_y , es el tamaño de la zona plástica.

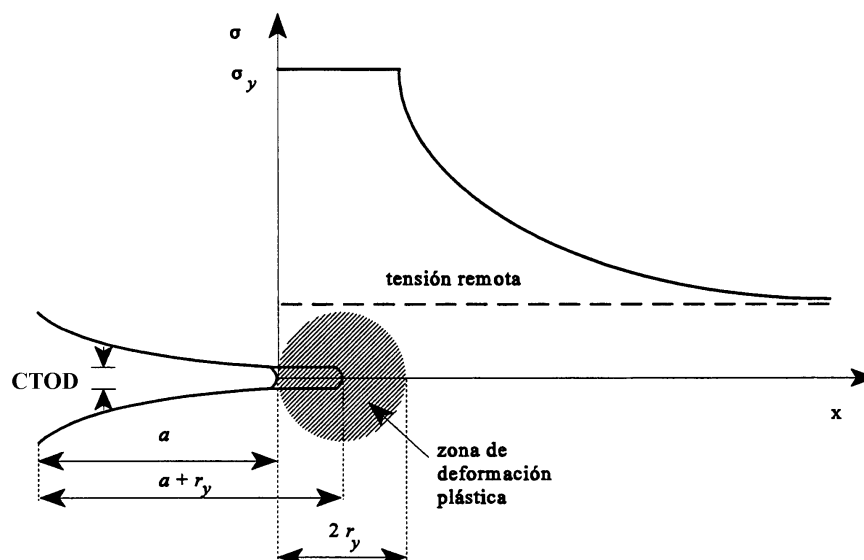


Fig. 2.4. Modelo de Irwin de la zona plástica circular en la punta de la grieta (tomado de la referencia [15]).

El valor de r_y puede estimarse de distintas formas, aunque una forma simple es asumir que $2r_y$ es el punto de la línea de grieta donde la tensión es igual a s_y (ver Fig. 2.4). Según la LEFM [18], se tiene:

$$r_y = \frac{K^2}{\lambda \lambda \psi s_y^2} \quad (2.7)$$

donde λ toma los valores de 2 y de 6 en *tensión plana* y en *deformación plana* respectivamente.

Wells fue el primero en proponer el análisis a partir del concepto de la apertura de grieta como el parámetro de control de la extensión de grieta [19]. Paralelamente, Dugdale desarrolló una teoría elasto-plástica alternativa al modelo de Irwin [20]. Su modelo considera que una plancha delgada sometida a tensión, la cedencia plástica está confinada en una estrecha banda perpendicular a la línea de grieta (Fig. 2.5).

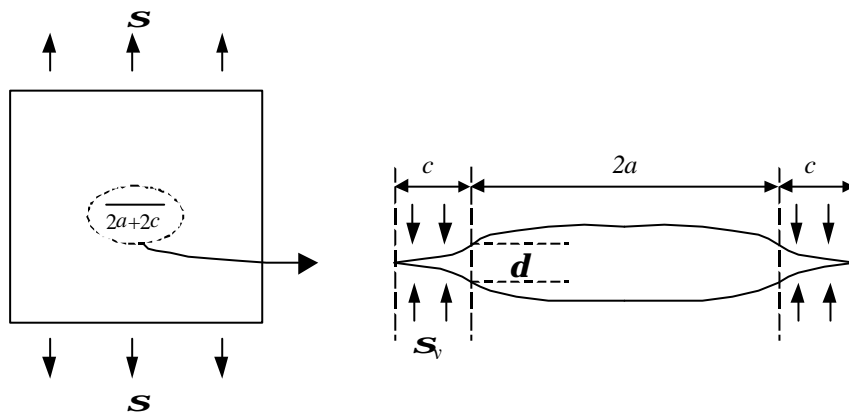


Fig. 2.5. Modelo de Dugdale (tomado y adaptado de [21]).

Desde un punto de vista matemático, el modelo de Dugdale equivale a aplicar tensiones internas en las porciones c de las distintas caras de la grieta en su punta, mientras que el resto de la grieta ($2a$) está libre de tensiones. El valor de las tensiones internas aplicadas en la punta de la grieta equivale, según el modelo, a la tensión de cedencia del material (s_y). Para una grieta de dimensiones $2a$ y bajo una tensión s (Fig. 2.5), Dugdale concluye que:

$$\frac{a}{c} = \cos\left(\frac{ps}{2s_y}\right) \quad (2.8)$$

Burdekin y Stone [22] utilizaron el concepto de Wells y la solución de Dugdale para deducir la validez de la siguiente expresión:

$$d_c = \frac{8as_y}{pE^*} \ln\left[\sec\left(\frac{ps}{2s_y}\right)\right] \approx \frac{ps^2a}{E^*s_y} = \frac{K_c^2}{E^*s_y} \quad (2.9)$$

donde d_c es el valor crítico de la apertura de grieta (CTOD) para el que se produce la fractura inestable.

Habitualmente, se emplea la teoría del CTOD para un comportamiento intermedio entre la LEFM y la plasticidad totalmente desarrollada. En otras palabras, esta teoría describe bien la región de transición entre las teorías de la mecánica de la fractura elástica y plástica, donde la fractura ocurre por inestabilidad plástica. Sin embargo, a diferencia de K_{Ic} o G_{Ic} , un inconveniente a la hora de emplear el CTOD como parámetro crítico de diseño es la imposibilidad de definir un valor crítico independiente de la geometría de la probeta, ya que d_c depende del campo de deformaciones.

2.2 MECÁNICA DE LA FRACTURA ELASTO-PLÁSTICA

Como se ha visto, la aparición de una teoría que pueda sentar las bases para la determinación de las propiedades de fractura sin las hipótesis de zona plástica cuasi despreciable frente a las dimensiones de la probeta y de comportamiento elástico-lineal, tiene su justificación para poder estudiar materiales más dúctiles, y se conoce como la Mecánica de la Fractura Elasto-Plástica (EPFM). En la EPFM, se considera que el tamaño de la zona plástica no es despreciable, y deja de asumirse la linealidad entre la tensión y la deformación en la punta de la grieta.

2.2.1 Integral J

Como se ha mencionado, la dificultad encontrada en numerosos materiales dúctiles para cumplir con los requisitos de la LEFM llevó al desarrollo del análisis de la Integral J, que fue definida por Rice [23] como:

$$J = \oint_{\dot{A}} \left(w^* dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right) \quad (2.10)$$

donde w^* es la función de densidad de energía de deformación, T es el vector de tracción, y u el desplazamiento en el contorno G que puede tomar cualquier recorrido desde una superficie de grieta hasta la otra, siempre fuera de la zona de proceso de fractura, donde las ecuaciones constitutivas no son válidas [18]. En la práctica, la Integral J puede considerarse como la diferencia de energía potencial entre dos cuerpos idénticos cargados, con una longitud de grieta ligeramente diferente, tal y como se muestra en la Fig. 2.6-a.

Por lo tanto, puede definirse también como:

$$J = -\frac{1}{t} \frac{dU}{da} \Big|_u \quad (2.11)$$

donde t es el espesor del cuerpo cargado, U es la energía potencial total que puede ser obtenida midiendo el área bajo la curva carga-desplazamiento, y a

es la longitud de grieta. Más tarde, Sumpter y Turner [24] modificaron la ecuación (2.11) como:

$$J = J_e + J_p \quad (2.12)$$

La expresión anterior es equivalente a:

$$J = \frac{h_e U_e}{t(W-a)} + \frac{h_p U_p}{t(W-a)} \quad (2.13)$$

donde J_e y J_p son la componente elástica y plástica de la energía total, respectivamente, h_e y h_p son los factores elástico y plástico correspondientes a J_e y J_p , y $(W-a)$ es la longitud de ligamento. Como se muestra en la Fig. 2.6-b, U_e y U_p son las componentes elástica y plástica de la energía total, respectivamente.

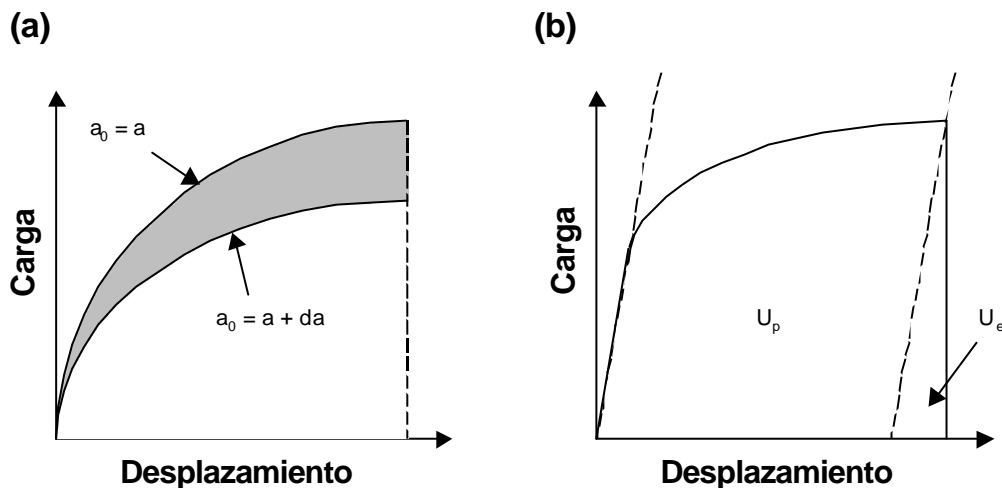


Fig. 2.6. (a) Esquema de la Integral J bajo desplazamiento constante. (b) Esquema de la separación de las contribuciones de energía elástica y plástica.

El procedimiento experimental para determinar la Integral J crítica, J_{IC} , fue sugerido por Begley y Landes mediante la construcción de la curva de resistencia al crecimiento de grieta o *crack-growth resistance curve*, conocida por curva J - R , y la línea de enromamiento o *crack-blunting-line* [25].

El significado físico de la construcción de la curva J - R se ilustra en la Fig. 2.7, donde puede verse que la primera extensión de la grieta corresponde a un

enromamiento de su punta debido a deformación plástica. Posteriormente, le sigue la extensión de grieta por fractura “real”, con una relación entre J y Da que suele ser aproximadamente lineal.

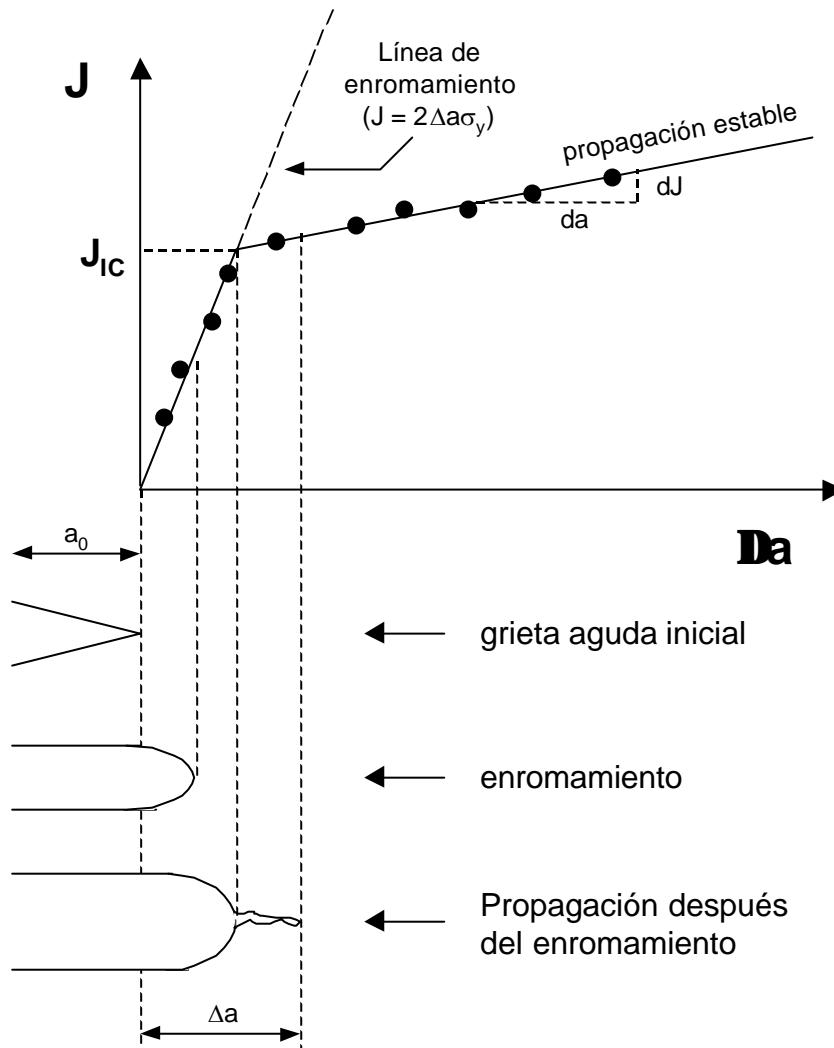


Fig. 2.7. Construcción esquemática de la curva J - R para la determinación de J_{IC} .

El parámetro crítico, J_{IC} , se obtiene de la intersección entre la curva J - R y la línea de enromamiento, que suele venir definida por:

$$J = 2Das_y \tag{2.14}$$

J_{IC} representa, pues, el valor mínimo al que tiene que llegar J para empezar la propagación de grieta. Los requisitos de dimensiones de probeta para la determinación de la Integral J vienen definidos por:

$$a, (W - a), t \geq 25 \left(\frac{J_{IC}}{s_y} \right) \quad (2.15)$$

El procedimiento para la determinación de J_{IC} ha sido estandarizado por la ASTM (*American Society for Testing Materials*), aunque entre las versiones de 1981 [26] y de 1989 [27] existen diferencias significativas, básicamente en cuanto a los puntos válidos para la construcción de la curva J - R , y en relación a la definición del valor de J_{IC} en la curva J - R .

El método de la Integral J está aceptado unánimemente para determinar la tenacidad a la fractura de materiales metálicos dúctiles, y cada vez se usa más en materiales poliméricos dúctiles. En este sentido, se adaptó la norma ASTM [27] para la determinación de J_{IC} en metales a materiales poliméricos [28]. Sin embargo, la validez del concepto de línea de enromamiento ha sido puesta en duda en materiales dúctiles por diferentes autores [29, 30]. Otro de los problemas que presenta el método es su difícil aplicación a impacto, así como la medición con precisión del avance de la grieta. Con el objetivo de simplificar el método reduciendo el número de probetas necesario, se han realizado numerosos esfuerzos. Entre ellos, destaca el desarrollo de Landes y Herrera del criterio de separación de carga y método de normalización [31], inicialmente para metales, y posteriormente aplicado a materiales poliméricos como el policarbonato [32], el ABS [33] o el PP [34, 35].

2.3 MECÁNICA DE LA FRACTURA POST-CEDENCIA: TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (EWF)

2.3.1 Resumen histórico de aportaciones al método EWF

Una alternativa al método de la Integral J es el método del Trabajo Esencial de Fractura (*Essential Work of Fracture*, de ahí las siglas EWF), mucho más simple desde un punto experimental y con unas bases teóricas sólidas. El método EWF se presenta como una herramienta muy útil para estudiar la fractura de materiales dúctiles que presentan gran plasticidad, en particular, polímeros dúctiles, *films* delgados y materiales poliméricos modificados.

Haciendo un repaso cronológico, se pueden atribuir las bases del método a Broberg, del Lund Institute of Technology (Suecia), quien en 1968 fue el primero en plantear la importancia de la zona plástica y las cuestiones básicas referentes a su naturaleza [36]. En este sentido, postuló que la naturaleza de la zona plástica es el factor de control de proceso de fractura en sí mismo [37], y acabó presentando una teoría unificada de fractura en condiciones de cedencia a pequeña y a gran escala. La teoría completa del EWF y su método experimental fueron desarrollados una década más tarde por Cotterell, Mai y colaboradores [2, 38]. Inicialmente, el método fue aplicado a planchas delgadas de materiales metálicos, y posteriormente se ha extendido a polímeros dúctiles (el primer trabajo publicado donde se aplica el método EWF a un material polimérico es de Mai y Cotterell, en 1968 [39]). En los últimos años, el método EWF se ha consolidado como una herramienta de gran valor para el estudio de las propiedades de fractura de este tipo de materiales, como lo demuestra la publicación de numerosos trabajos de distintos grupos de investigación. En la Tabla 2.2 se han recogido los trabajos más relevantes publicados sobre EWF en polímeros, indicándose el material estudiado, las condiciones de ensayo, así como otras consideraciones de interés.

Uno de los aspectos más relevantes referentes a la técnica del EWF ha sido el establecimiento en 1993 por parte del *European Structural Integrity Standard* (ESIS) de un protocolo de norma para la aplicación del método del EWF a polímeros, y que se ha sometido a distintas revisiones en los últimos años [40, 41].

Tabla 2. 1. Resumen de los distintos trabajos publicados en los que se han estudiado las propiedades de fractura de polímeros mediante la técnica del EWF

Grupo	Año	Material	Geometría	t (mm)	v (mm/min)	Observaciones	Referencias
Mai <i>University of Sydney, AUS</i>	1986	L-HDPE, L-UHDPE	DDENT, SENT	3	10		[39]
	1987	L-HDPE, L-UHDPE	DDENT, SENT	3	10	Efecto Z, W	[42]
	1991	HDPE	DDENT, DCNT	3	0.5		[43]
	1993-1996	PBT/PC/IM	SENB, DDENT, SEN3PB, CT	3.2-6	5	Efecto t, T (-200-100°C)	[44], [9]
	1996	LLDPE	DDENT	0.285	20		[9]
	1999	PA66/PP/SEBS/GF	SENB	5.8	5	Fibra de vidrio	[45]
	2000	UHMWE, ABS	DDENT, SENB	3, 3.2	1-200, impacto	Efecto v	[46]
2000	PETG	DDENT	0.5	0.1-100	Efecto Z, v	[47]	
Nairn <i>University of Utah, EEUU</i>	1990	RTPA66, RTAN, HMWPE, LMWPE	DDENT	1.58-3.17	-	Efecto t , Método alternativo para w_{le}	[48]
	1998	PET	DDENT	0.3-0.6	0.6	Efecto envejecimiento	[49]
Hashemi <i>University of North London, GB</i>	1992-1993	PC	SENT, DENT	0.175-0.5	1	Efecto t, W	[50], [3]
	1993	PEEK	SENT	0.1-0.265	1	Efecto t	[51]
	1997	PBT/PC	SENT	0.175-0.25	2-50	Efecto t, v, Z, W	[52]
	1997	BOPET, PEN, PEEK, PC, PBT, CA, PEI, PI	DDENT	0.125	2		[4]
	1999	uPVC	SENT, DENT	0.26	2-50	Efecto Z, W, T (23-60°C)	[5]
	2000	PBT	SENT	0.175-0.5	2-50	Efecto t, v	[6], [53],
Levita <i>Politecnico di Milano, IT</i>	1994	PVC, PA/PP	DDENT	2-6	10	Efecto t, W	[54]
	1996	PVC	DDENT	10	0.2		[55]
	1996	film de transparencias	DDENT	0.1	5		[8]
Chan <i>Imperial College, GB</i>	1994	PA, LLPE, HDPE, PI, PET	DDENT, SENT	0.05-1.6	1-20	Efecto t, v, W	[56]

(Continúa en la página siguiente)

Grupo	Año	Material	Geometría	t (mm)	v (mm/min)	Observaciones	Referencias
Karger-Kocsis <i>Universität Kaiserlautern, D</i>	1996	α -PP, β -PP	DDENT	1	1	Transf. fase β - α	[57-59]
	1996	BOPET	DDENT	0.25	1-20	Efecto v , orientación	[7]
	1996-1998	aCOP	DDENT	0.5- 6	1-100	Efecto t , v	[60-62]
	1998	ELPP	DDENT	2	1	Efecto composición	[63]
	1998	PP/GBs/SEBS	DDENT	2	1	Efecto composición	[64]
	1999	RTPP	DDENT	1	2		[65]
	1999	PBT/IM	DDENT, CT	4	-	Corrección transición D/F	[21]
2000	PEN	DDENT	0.2-0.5	1-100	Efecto v , M_w	[66]	
Zheng <i>Hong-Kong University, HK</i>	1996	PP/HDPE/EPDM	SENT	4	impacto	Efecto %EPDM	[67]
Maspoch <i>Universitat Politècnica de Catalunya, E</i>	1997	PC/ABS	SENB	6	impacto	Efecto composición	[68]
	1997	Hytrel	DDENT	2-3.2	2	Efecto t	[69]
	1999	PP	DDENT	0.038-2	2-100	Efecto W , t , v	[70]
	2000	PET	DDENT	0.05-0.25	2	Efecto t , orientación	[71]
	2000	PP, EPBC	DDENT	0.09	2	Efecto T , $T_{Recicido}$	[[72-74]
Riccò (IT) <i>University of Trento, IT</i>	1997	RTPP	SENT	-	2.5	Efecto orientación	[75]
	1998	PP/EPR/EBR/talco	DDENT	2.5	50	Efecto composición	[76]
Heino <i>Helsinki University of Technology, FIN</i>	1997	PA6/PP	DDENT	2	2	Efecto composición	[66, 77]
Li <i>Hong-Kong University, HK</i>	1997	PP/IM(PE/PPcop)	DDENT	3.2	25		[78]
Marchal <i>Université de Louvain, B</i>	1997	LDPE	DENT	0.29	10	Proced. Estadist.	[79]
Kausch <i>École Fed. Polyt. Lausanne, S</i>	2000	PP/EPR	DDENT	0.2	6-18000	Efecto v (impacto)	[80]
	2000	POM	DDENT	1	0.002-2	Efecto v , $T=100^\circ\text{C}$	[81]
Paul <i>University of Texas, EEUU</i>	2000	PA6/EPR-g-MA	SENB	3.18-6.35	impacto	Efecto composición, T	[82]
	2001	PA6/ABS	SENB	3.18-6.35	impacto	Efecto composición, T	[83]
Plucknett <i>Colworth Laboratory, GB</i>	2000	Biopolymer gel	DDENT	1.4	50	10°C	[84]
Velasco <i>Universitat Politècnica de Catalunya, E</i>	2001	EPDM/microesferas vidrio	DDENT	1.3	10	Efecto composición	[85]

2.3.2 Teoría del trabajo esencial de fractura

Según Broberg [37], durante la fractura de una probeta de doble entalla (DDENT) a tracción, el trabajo total de fractura (W_f) se lleva a cabo en dos zonas distintas, la *zona interior de proceso* (*inner process zone* o *fracture process zone*, de ahí las siglas FPZ), y la *zona plástica exterior* (*outer plastic zone*, de ahí OPZ), como se muestra en la Fig. 2.8. Durante el proceso de fractura, una gran parte de la energía involucrada no está directamente asociada al proceso de fractura. Únicamente el trabajo que se invierte en la FPZ es una constante propia del material, con lo cual, es necesario separar el trabajo total de fractura, W_f , en dos términos: el *trabajo esencial de fractura* (W_e) y el *trabajo no esencial de fractura* o también llamado *trabajo plástico de fractura* (W_p), tal y como se indica en la Ec. 2.16:

$$W_f = W_e + W_p \quad (2.16)$$

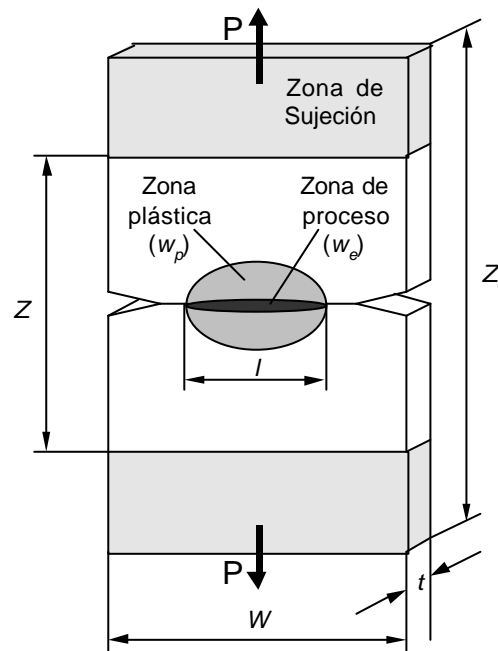


Fig. 2.8. Esquema de la probeta de doble entalla (DDENT). Se indican las zonas de disipación de energía, así como las dimensiones de la probeta.

Físicamente, W_e es el trabajo requerido para la creación de dos nuevas superficies. En el caso de polímeros con fractura frágil, este término

corresponde al trabajo de creación y posteriormente rotura de la estructura fibrilar de las crazes en la zona de la punta de la grieta, como puede verse en la Fig. 2.9-a. En cambio, en el caso de la fractura de polímeros dúctiles, W_e es el trabajo consumido en la formación y rotura de una zona de “cuello” o estricción por delante del fondo de grieta Fig. 2.9-b). Teóricamente, el trabajo esencial específico de fractura (término W_e dividido por unidad de área) se define como:

$$w_e = b \int_0^{\bar{e}_n} \bar{s} d\bar{e} + \int_{e_{nb}}^{d_{1c}} s(\Delta_1) d\Delta_1 \quad (2.17)$$

donde b es la anchura de la FPZ (del orden del espesor de la probeta), (\bar{s}, \bar{e}) son la tensión y deformación verdaderas, \bar{e}_n y e_n son la deformación verdadera y ingenieril de formación de cuello (*necking*) respectivamente, y s y D_1 son la tensión y la apertura crítica de grieta en la FPZ. De ahí que la primera componente de la ecuación (2.17) es el trabajo plástico de estricción (cedencia completa del ligamento), mientras que el segundo se refiere al trabajo para romper la zona de estricción. El desarrollo teórico del modelo de fractura fue publicado por Cotterell [86], y posteriormente revisado por Mai [87].

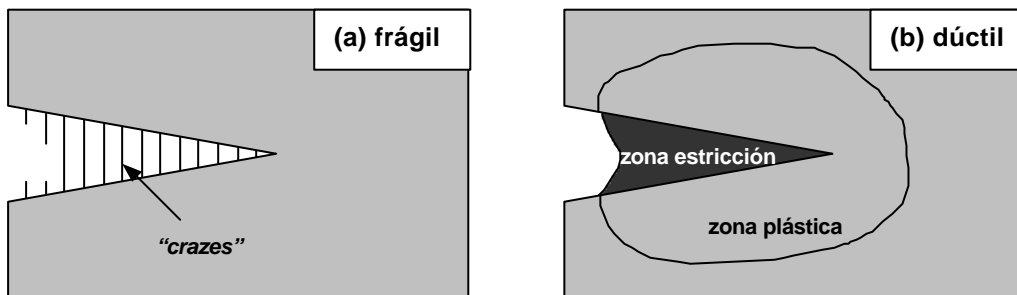


Fig. 2.9. Esquema de la zona de proceso (FPZ) en (a) polímero frágil y (b) polímero dúctil (tomado y modificado de [88]).

De forma experimental, se comprueba que W_e es esencialmente una energía superficial, y consecuentemente proporcional a la longitud de ligamento (l). El segundo término, que representa una energía correspondiente a un volumen, es proporcional al cuadrado de la longitud de ligamento (l^2). Así, se puede expresar el trabajo total de fractura como:

$$W_f = w_e l t + b w_p l^2 t \quad (2.18)$$

y su valor específico (por unidad de área de ligamento):

$$w_f = w_e + b w_p l \quad (2.19)$$

donde w_e es el trabajo esencial específico (por unidad de área), w_p es el trabajo no esencial específico (por unidad de volumen), l es la longitud de ligamento, t es el espesor de la probeta y b es un factor de forma relacionado con la geometría de la zona plástica. Los términos w_e y w_p tienen unidades de energía por unidad de superficie creada y energía por unidad de volumen de material deformado respectivamente. Asumiendo que w_e es una constante del material, y que w_p y b son independientes de l , al representar w_f en función de l se obtiene una relación lineal, según la ecuación (2.19), que permite determinar w_e (ordenada en el origen) y $b w_p$ (pendiente), tal y como se muestra en la Fig. 2.10-a. El método experimental consiste en ensayar varias probetas con diferentes longitudes de ligamento y representar w_f en función de l , tal y como sugiere el protocolo de EWF del ESIS [41].

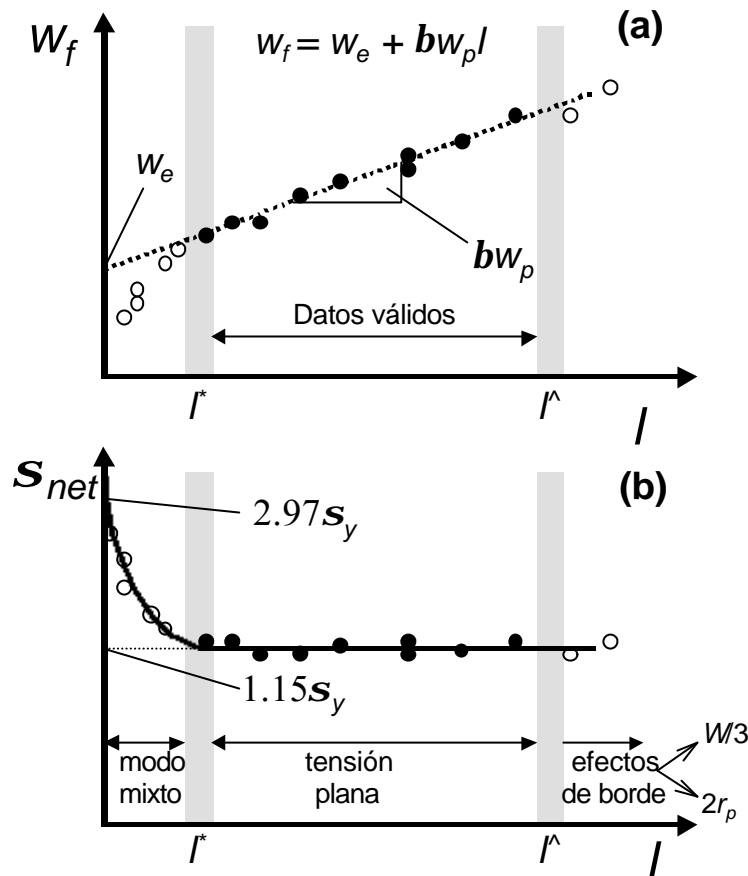


Fig. 2.10. Representación esquemática de: (a) trabajo específico de fractura frente a la longitud de ligamento para determinar los parámetros de fractura; (b) tensión neta frente a la longitud de ligamento para comprobar el estado de tensión.

2.3.2.1 Método experimental del EWF

El procedimiento experimental del método del EWF destaca por su simplicidad. Consiste en preparar una serie de probetas idénticas, en las que varía la longitud de ligamento, l (y por lo tanto la profundidad de entalla). Pueden ensayarse probetas entalladas de distinta configuración, como las de doble entalla (DENT), o las de entalla simple, ya sea a tracción (SENT) o a flexión (SENB).

Se registra la curva carga-desplazamiento (F-d) para cada probeta, y por integración se calcula la energía total consumida (W_f) como el área bajo la curva (Fig. 2.11). Se representa W_f frente a l , y, seleccionando el rango de

datos válidos (ver más adelante las secciones 2.3.1.1 y 2.3.1.2), se calcula la regresión lineal por mínimos cuadrados, obteniendo w_e y bw_p (Ec. 2.19).

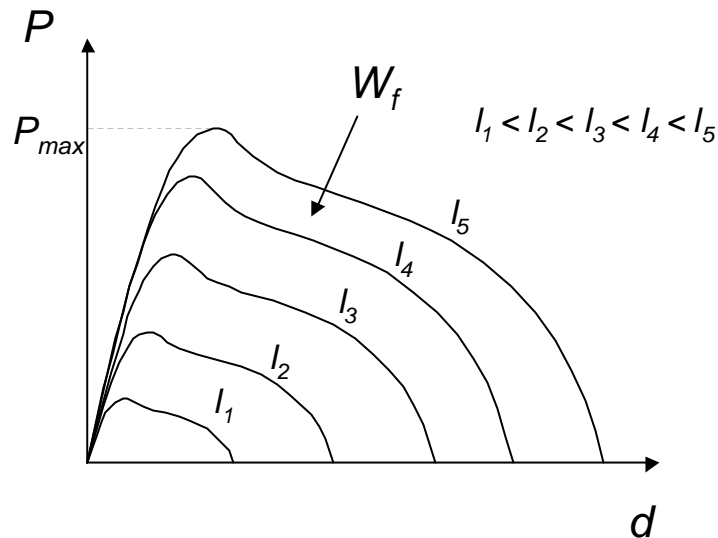


Fig. 2.11. Esquema de las curvas carga-desplazamiento obtenidas para el ensayo EWF. El área bajo la curva es el trabajo total de fractura (W_f).

2.3.2.2 Criterio de longitud de ligamento mínima

Debido a que b puede variar con la geometría de la probeta y con l , la relación es lineal siempre y cuando se respeten las condiciones de similitud geométrica entre las longitudes de ligamentos de las distintas probetas ensayadas. Una de las comprobaciones que deben realizarse es que las curvas obtenidas con las distintas probetas son similares en cuanto a la forma. De hecho, existen dos valores de w_e según las condiciones geométricas de las probetas utilizadas, dependiendo esencialmente de la relación l/t , pudiendo favorecer un estado de *tensión plana* o bien un estado de *deformación plana*. Teóricamente, y según Mai y Cotterell [39], usando probetas de doble entalla (*deep double edge-notched tension*, DDENT) o entalla única (*single edge-notched tension*, SENT) a tracción, el estado de *tensión plana* se obtiene si:

$$\dot{l} > (3-5) t \quad (2.20)$$

donde \dot{l} es la longitud de ligamento mínima para asegurar un estado de tensión plana, y t es el espesor de la probeta.

La transición de un estado de tensión plana a *deformación plana* empieza cuando $l \leq \hat{l}$, existiendo un estado de tensiones mixto hasta llegar a *deformación plana* pura cuando la relación l/t es muy reducida. La razón fundamental para esta transición es el incremento del constreñimiento plástico a medida que l es menor, que impide la deformación en el sentido perpendicular al plano de la probeta. Según Mai y Cotterell [39], el estado de tensiones es de *deformación plana* cuando se cumple la misma relación que se exige en la norma para el cálculo de la Integral J [26], al representar valores que teóricamente son idénticos (ver más adelante, sección 2.4.5):

$$t > 25 (w_{I,e}/s_y) \quad (2.21)$$

donde t es el espesor, $w_{I,e}$ es el valor de trabajo esencial específico de fractura en *deformación plana* y s_y es la tensión de cedencia del material.

El valor de \hat{l} ha sido un tema de controversia en el reciente desarrollo del método EWF. Si bien inicialmente se consideró que tenía que ser proporcional al espesor (3 a 5 veces t), tal y como se expresa en la ecuación (2.20), diferentes autores [4, 9, 70] han optado por determinarlo mediante la aplicación del criterio de Hill. Consiste en representar la tensión neta máxima en el ligamento ($s_{net} = P_{max}/lt$) en función de l , y observar para qué valor de l el valor de s_{net} se desvía del valor teórico de $1.15 s_y$ predicho por Hill [89] (Fig. 2.10-b), y al mismo tiempo el valor de w_f se desvía de una tendencia lineal (Figura Fig. 2.10-a). Cabe destacar que el último protocolo de EWF [41] ha adoptado el criterio de Hill, sugiriendo que se represente s_{net} frente a l para comprobar el estado de tensiones.

Es importante resaltar también que, según distintos autores [9, 42, 61], la extrapolación de los datos obtenidos en modo mixto a ligamento nulo puede dar una valor de trabajo esencial de fractura específico en *tensión plana*, llamado $w_{I,e}$ según la nomenclatura clásica, tal y como se muestra en la Fig. 2.12.

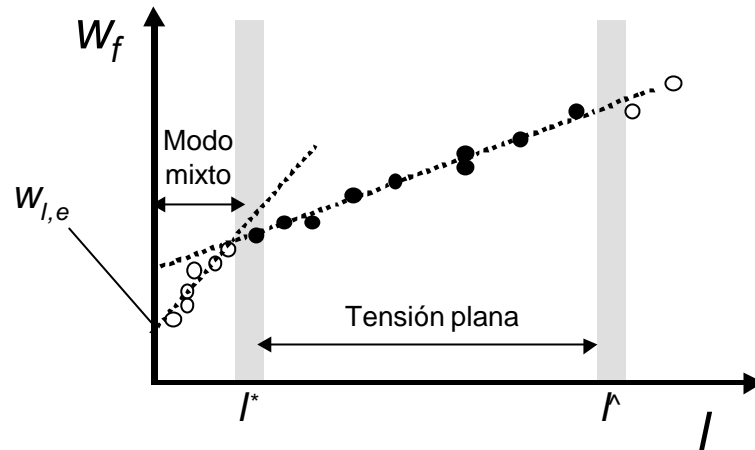


Fig. 2.12. Esquema que representa el método propuesto por varios autores para la obtención de $w_{l,e}$ [9, 42, 61].

2.3.2.3 Criterio de longitud de ligamento máxima

También se consideran criterios adicionales en cuanto al valor máximo de longitud de ligamento válido (\hat{l}), considerando que para evitar efectos de borde, l no puede sobrepasar un tercio de la anchura de la probeta:

$$\hat{l} < W/3 \quad (2.22)$$

Asimismo, y considerando que uno de los requisitos básicos de la teoría es que el ligamento esté totalmente en cedencia cuando empieza la propagación, se suele considerar que el tamaño de la zona plástica debe ser superior a l :

$$2r_p > l \quad (2.23)$$

donde $2r_p$, que representa el tamaño de la zona plástica, se calcula según las relaciones siguientes:

$$2r_p = (p/8)(E w_e/s_y^2) \quad \text{para una zona plástica lineal} \quad (2.24a)$$

$$2r_p = (1/p)(E w_e/s_y^2) \quad \text{para una zona plástica circular} \quad (2.24b)$$

en las que E es el módulo de Young, y s_y es la tensión de cedencia del material.

Combinando las ecuaciones (2.22) y (2.23), se obtiene la condición:

$$l < \hat{l} = \min(W/3, 2r_p) \quad (2.25)$$

donde \hat{l} es el límite superior de longitud de ligamento, W es la anchura de la probeta, y $2r_p$ es el tamaño de la zona plástica generada en la punta de la grieta.

Estas restricciones sobre el rango de longitudes de ligamento válido son objeto de amplia discusión en la bibliografía [4, 7, 9, 52, 56, 90] y serán analizadas más adelante en este trabajo a lo largo del Capítulo 5.

2.3.3 Determinación del trabajo plástico específico

Si bien w_p no es un parámetro intrínseco del material, en muchas ocasiones es útil para analizar las propiedades de fractura del material estudiado, y así tener en cuenta la contribución de los distintos fenómenos de disipación energética por deformación plástica que ocurren durante el proceso y que, en materiales dúctiles, acompañan forzosamente el proceso de fractura. Además, para unas mismas condiciones geométricas, se pueden comparar los valores obtenidos de w_p (o de bw_p) con distintos materiales. Para determinar w_p , es necesario conocer el valor de b , ya que de la regresión lineal Fig. 2.10-a se obtiene el término bw_p . Según el primer protocolo de la norma de EWF [40], hay tres formas básicas de zona de proceso, que son la circular, elíptica y romboidal para una probeta DDENT (Fig. 2.13). Representando la variación de la altura de la zona plástica (h) frente a l , y ajustando los valores a los de una recta, podemos determinar b y, a su vez, calcular w_p , mediante la relación teórica entre b y l :

$$b = \frac{P}{4} \text{ para la forma circular} \quad (2.26)$$

$$b = \frac{Ph}{4l} \text{ para la forma elíptica} \quad (2.27)$$

$$b = \frac{h}{2l} \text{ para la forma romboidal} \quad (2.28)$$

Se pueden generalizar las ecuaciones (2.27) y (2.28) como:

$$h = k b l \quad (2.29)$$

donde k es una constante que depende de la forma de la zona plástica escogida, y que toma los valores de 1.27 y 2 para la elipse y el rombo respectivamente.

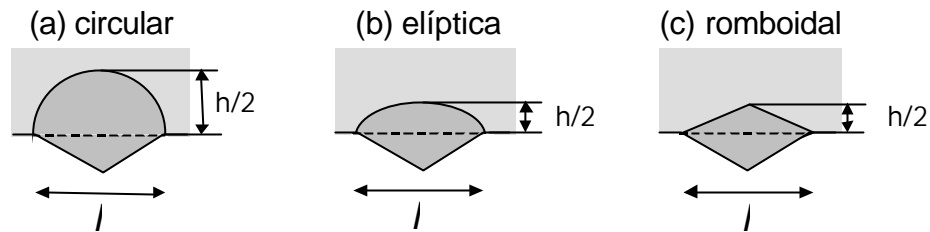


Fig. 2.13. Esquema según el primer protocolo del ESIS para EWF [40] de las distintas formas de la zona plástica (se muestra la mitad superior de la probeta, después de fractura). (a) circular; (b) elíptica; (c) diamante.

2.3.4 Separación de las contribuciones de iniciación y propagación

El interés por determinar las contribuciones de iniciación y propagación por separado en la aplicación del método EWF ha sido objeto de estudio en la literatura. En los primeros trabajos en los que se trató este tema, se consideró la hipótesis que el trabajo específico de iniciación tenía que ser disipado íntegramente en la zona de proceso, y por lo tanto el término esencial debía de ser nulo. Así, para la determinación del término esencial de iniciación, Mai *et al.* [39] calcularon una regresión lineal de los valores energéticos de iniciación con la imposición de pendiente 0, (equivalente a realizar un promedio de los valores calculados), como puede observarse para el caso de un polietileno en la Fig. 2.14. No obstante, puede verse que la realidad es bastante distinta de su hipótesis, y que el término esencial de iniciación difiere mucho de ser constante con l . Más tarde, Paton y Hashemi aplican el mismo método a policarbonato [50].

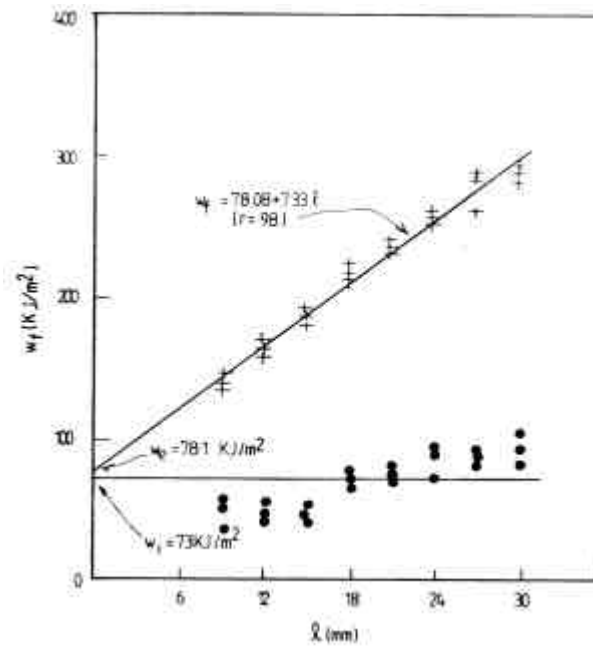


Fig. 2.14. Diagrama del trabajo específico de fractura total (+) y de iniciación (•) para un grado de HDPE de peso molecular ultra-alto, tomado de la referencia [39].

El hecho de que algunos materiales presenten curvas carga-desplazamiento con una caída brusca en el momento de la iniciación de la propagación de la grieta (ver sección 5.3.1) sugiere de nuevo el interés en separar las contribuciones energéticas de iniciación (I) y de propagación (II), para así poder interpretar mejor los términos involucrados en el método EWF y obtener parámetros correspondientes a procesos diferentes durante la deformación y fractura de probetas DDENT [61].

2.3.5 Interrelaciones entre los diferentes parámetros de fractura

Uno de los aspectos teóricos más interesantes de la teoría EWF es la equivalencia de los parámetros w_e y J_{lc} . Mai y Cotterell fueron los primeros en postularlo y demostrarlo desde un punto de vista teórico [39, 91]. La demostración se basa en la definición de J (Ec.2.10), que considera un contorno G en las cercanías del fondo de una grieta que envuelve la zona de proceso (ver Fig. 2.15):

$$J = \oint_{\dot{A}} \left(w^* dy - T \frac{\partial U}{\partial x} ds \right) \quad (2.30)$$

donde el primer término w^* , que representa la energía local de deformación, puede reescribirse como $\bar{s}d\bar{e}$, y por lo tanto se tiene:

$$\int w^* dy = \int_0^{\bar{e}_n} \bar{s} d\bar{e} \int_0^h dy = b \int_0^{\bar{e}_n} \bar{s} d\bar{e} \quad (2.31)$$

El vector T se puede expresar como las tensiones que actúan a través de la FPZ:

$$-\int_{\Gamma} \bar{T} \frac{\partial U}{\partial X} ds = \int_{d_{e_n}}^{d_c} \mathbf{s}(d) dd \quad (2.32)$$

Combinando las ecuaciones 2.31 y 2.32, y comparando con la ecuación 2.17:

$$J_c = b \int_0^{\bar{e}_n} \bar{s} d\bar{e} + \int_{e_n, b}^{d_c} \mathbf{s}(d) dd = w_e \quad (2.33)$$

Es interesante observar que la ecuación 2.33, además de mostrar la equivalencia teórica de J_c y w_e , también refleja la relación de estos parámetros con el CTOD (d_c). Se puede demostrar que éste último parámetro puede obtenerse al representar el alargamiento a fractura (e_f) de las probetas DDENT frente al ligamento, y calcular su extrapolación a ligamento cero [36].

La comprobación experimental de la equivalencia entre J_c y w_e ha sido demostrada para múltiples materiales, especialmente en estudios realizados por el grupo de Mai y Cotterell [9, 39, 42, 43], aunque también posteriormente por otros grupos [49, 50, 54, 92, 93].

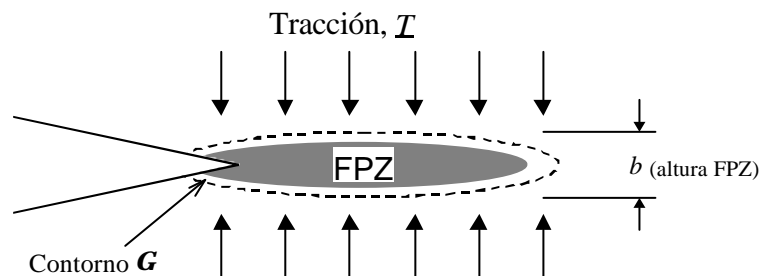


Fig. 2.15. Contorno Γ en las cercanías del fondo de una grieta alrededor de la zona de proceso (FPZ) (tomado de la referencia [21]).

Es interesante hacer referencia a un método de deducción indirecta de w_e por medio de la relación teórica entre w_e y d_c [51]. Fue propuesto en el caso de materiales que muestran, en probetas entalladas, una curva carga-desplazamiento a tracción con forma parabólica, en cuyo caso se puede llegar a la simple relación:

$$w_e = \frac{2gs_y}{3} d_c \quad (2.34)$$

donde $g = s_n/s_y$ (para una probeta DDENT, $g = 1.15$ [89]), y d_c se deduce a partir del alargamiento a rotura e_f según el método citado anteriormente [36]. No obstante, este método, que se deduce haciendo una simplificación basada en la forma de la curva de tracción de las probetas entalladas, únicamente es válido en ciertos casos particulares y por lo tanto no tiene el interés del método general.

Para finalizar este apartado, es interesante resaltar que la equivalencia experimental entre w_e y G_c , también fue comprobada para un poliestireno de impacto (HIPS) [94].

2.3.6 Aplicaciones del EWF

El método EWF, cuyo uso se ha generalizado en la última década, ha tenido interesantes aplicaciones en materiales poliméricos y bajo condiciones de ensayo muy diversas, como se puede observar en la Tabla 2.2. En los siguientes apartados, se comentan diferentes aspectos relevantes que se han analizado y que han sentado las bases de discusión del método.

2.3.6.1 Influencia de la velocidad de ensayo

En cuanto a las condiciones de velocidad de ensayo, hay que destacar que el método ha sido usado generalmente en condiciones estáticas (velocidades por debajo de 200 mm/min), si bien, en los últimos años, ha habido algunos intentos de experimentar la aplicabilidad del EWF a altas velocidades de sollicitación.

En el rango estático, en la mayoría de trabajos en el que se ha variado la velocidad de ensayo, no se ha observado una influencia significativa de esta

variable sobre los resultados [52, 53, 56, 60]. Existen, sin embargo algunas excepciones. Por ejemplo con un material como el polioximetileno (POM) [81], tanto w_e como $b w_p$ son sensibles a variaciones en el rango 0,002-2 mm/min. También se ha observado que el polietilen-naftalato (PEN) es sensible en cuanto a sus propiedades de fractura en el rango de 1 a 100 mm/min [77].

Los primeros trabajos realizados a altas velocidades fueron realizados con probetas SENB, entre los cuales destacan los estudios de Zheng *et al.* [67], Santana *et al.* [68], Fasce *et al.* [95], así como dos trabajos del grupo de Paul [82, 83]. Sin embargo, muy recientemente se han realizado estudios llevados a cabo a alta velocidad con probetas DDENT. Entre estos trabajos, cabe destacar uno de Beguelin *et al.* [80], llevado a cabo con films de PP de 200 μm en el rango desde 6 hasta 18000 mm/min mediante una máquina servohidráulica equipada con pistón. Otro de los trabajos recientes que merece ser citado es el de Ching *et al.* [46], en el que aplican altas velocidades con UHMWPE y ABS mediante la adaptación de probetas DDENT en el equipo de impacto-tracción. Así, observan una influencia destacada de la velocidad al comparar los resultados estáticos con los dinámicos para estos materiales. Finalmente, muy recientemente Karger-Kocsis y Ferrer-Balas han aplicado EWF a impacto-tracción en planchas de un copoliéster amorfo [170]. Concluyen que el trabajo esencial a impacto, correspondiente a deformación plana, concuerda bastante bien con el trabajo esencial de iniciación obtenido en el rango estático.

2.3.6.2 Influencia de la Temperatura de ensayo

También, en relación con las condiciones de ensayo, se han realizado ciertos esfuerzos hacia la determinación de la influencia de la temperatura de ensayo en las propiedades de EWF. Deben citarse los trabajos de Wu aplicados al estudio de una mezcla PBT/PC en probetas SENB [9, 44], así como también los de Hashemi en un PVC no orientado [5]. Muy recientemente, Plummer *et al.* [81] estudiaron el POM en el rango 80-100 °C, ya que este material rompe frágilmente a temperatura ambiente y no puede aplicarse el método EWF. Un estudio interesante es el que proponen Pressly *et al.* para mezclas de poliamida y ABS [83], en el que estudian el material en el rango de -25 °C hasta 25 °C.

Sin embargo, a excepción del trabajo citado de Pressly *et al.*, no hay constancia de ningún estudio que abarque un rango de temperaturas suficientemente amplio, con valores por encima y por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) de un material polimérico, así como tampoco existe ningún trabajo en que se estudia la influencia de la temperatura con probetas obtenidas a partir de film. Cabe destacar que el comportamiento a fractura de films tiene una aún más estrecha relación con las condiciones térmicas existentes comparando con materiales más gruesos, ya que la disipación de la energía plástica en forma de calor se produce cuasi instantáneamente debido a su reducido espesor. En este sentido, es importante destacar que el presente trabajo incluye un estudio de estas características (ver sección 5.4.2).

2.3.6.3 Influencia de la geometría de probeta

El tipo de probeta ha sido también objeto de distintos estudios, y se han experimentado con éxito ensayos de fractura por EWF, mayoritariamente con probetas tipo DDENT, SENT y SENB (mostradas en la Fig. 2.16). En la mayoría de trabajos en los que se ha estudiado la influencia de la geometría, se ha observado que el término w_e es independiente de la geometría, mientras que $b w_p$ sí que depende de ella [42, 44, 50, 52].

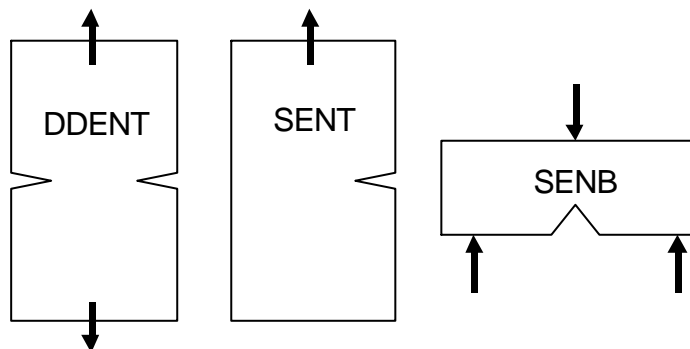


Fig. 2.16. Esquema de las distintas configuraciones de ensayos para la aplicación del método EWF.

2.3.6.4 Tipo de materiales en los que se aplica EWF

Además de ser aplicable bajo distintas condiciones experimentales, el método EWF ha demostrado ser útil para una variedad de materiales

poliméricos dúctiles, abarcando distintos tipos tales como homopolímeros, grados modificados a impacto, materiales compuestos con segunda fase rígida o elastomérica, y hasta su reciente aplicación a films multicapa [21]. En la Tabla 2.2, donde se hace un resumen de los distintos materiales poliméricos estudiados por EWF, puede observarse que la técnica se ha aplicado a un importante número de materiales poliméricos de una gran diversidad.

Entre los materiales compuestos a los que se ha aplicado con éxito la técnica EWF, se encuentran polímeros reforzados con fibra de vidrio [45], así como con microesferas de vidrio [64, 85], lo que es otra muestra de la gran versatilidad de la técnica.

Aunque se encuentran fuera de la familia de los polímeros que se suelen considerar, es interesante destacar que el método EWF también se está consolidando como una herramienta muy útil para la determinación de la tenacidad del papel, tal y como han demostrado Seth *et al.* [96, 97] y Tanaka *et al.* [98].

2.3.7 Simulación numérica

Varios grupos han tratado recientemente de modelizar el proceso de fractura y aplicar el método EWF mediante simulación numérica, con el fin de poder entender mejor fenómenos tales como la distribución y el estado de tensiones, el alcance de la zona plástica, o las posibilidades de reducir el número de ensayos necesarios para la obtención de los parámetros esencial y no esencial del material.

En este sentido, Knockaert *et al.* [99] realizaron la simulación por elementos finitos en 3 dimensiones de la fractura de probetas DDENT de un acero con bajo contenido en carbono, comparándolos con experimentos reales. Se situaron en las hipótesis de elasto-plasticidad con grandes deformaciones. En su trabajo, concluyen, por un lado, que la simulación numérica permite profundizar en el cálculo de ciertos valores y fenómenos que no son experimentalmente posibles, como los campos de tensiones y de deformaciones. También observaron que el estado de tensiones es muy similar para las diferentes longitudes de ligamento. Sin embargo, en su trabajo únicamente son capaces de simular la curva carga-desplazamiento hasta el máximo de carga.

También Mouzakis [21] trató de simular el proceso, aunque con un enfoque diferente. Con el fin de minimizar el número necesario de ensayos, intentó modelizar la curva de tracción entera de una probeta DDENT mediante una función empírica log-normal. Sin embargo, el modelo no consigue simular con mucha precisión la curva más allá del máximo de carga, y los diagramas de w_f frente a l obtenidos a partir de la simulación dan valores de w_e y bw_p bastante discrepantes de los obtenidos experimentalmente.

En un reciente trabajo de Chen *et al.* [100], se presentó un estudio mucho más completo que los anteriores, en los que se simulaban varias geometrías (DDENT, SENT, DCNT –entalla profunda centrada a tracción- y CLLL –similar a SENT pero con la tracción aplicada únicamente en un punto-) y se comparan con los resultados experimentales realizados con planchas de HDPE, obteniéndose muy buenas correlaciones entre los resultados numéricos y experimentales de w_e , bw_p , J_c y dJ_R/da . Asimismo, demuestran por simulación numérica la equivalencia entre los dos métodos, presentando la equivalencia, por un lado, de los términos de “ordenada en el origen” w_e y J_c , y, por el otro, los valores de relacionados con la “pendiente”, bw_p y $\frac{1}{4}(dJ_R/da)$. También muestran la existencia de una zona de alta deformación, incluida en la zona plástica, que puede asociarse con la FPZ.

2.3.8 Aplicación del EWF a films en modo de desgarro

El estudio de la fractura de films poliméricos ha venido aplicándose usando el método EWF en las configuraciones DDENT o SENT en modo I de fractura. Sin embargo, existe un gran interés para estudiar también la aplicación del método EWF en una configuración de desgarro (modo III) para polímeros. Esta configuración, mostrada en la Fig. 2.17, es utilizada habitualmente en los ensayos de control a nivel industrial, por su simplicidad, aunque únicamente se suele determinar la fuerza constante de desgarro [1]. Sin embargo, tal y como se verá más adelante en este trabajo, el valor de fuerza constante no representa un valor propio del material.

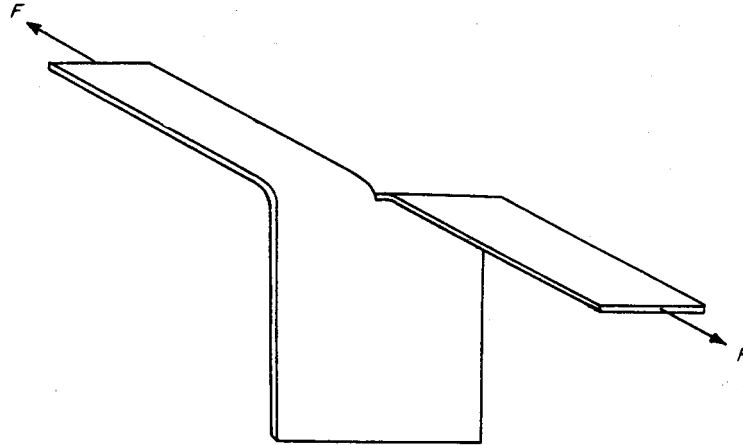


Fig. 2.17. Esquema de la probeta de desgarro (modo III).

Una adaptación de la teoría de EWF en modo III fue desarrollada para el caso de metales por Mai y Cotterell [101]. En el caso de metales, la separación del término esencial y del no esencial se basa fundamentalmente en la energía disipada en la flexión para doblar los “brazos” de la probeta. La obtención de los dos parámetros por separado se obtiene por medio de modificar la anchura de la probeta W (de forma similar a variar la longitud de ligamento en el caso de probetas DDENT) que representa una variable que únicamente afecta al trabajo de flexión. Así, el diagrama clave para la obtención de los parámetros de fractura es el de w_f frente a W , y mediante una regresión lineal se obtienen w_e y w_p . Sin embargo, en films poliméricos, la energía disipada para la flexión es despreciable, y no es posible aplicar este método.

Por las razones que se han expuesto, en el marco de esta tesis se ha tratado de adaptar el método EWF a la configuración de desgarro en el caso de polímeros, presentándose a continuación el método Two-Zones Model (TZM) que se ha desarrollado desde un punto de vista teórico y, más adelante, en el Capítulo 5, su aplicación a los films poliméricos estudiados en el presente trabajo.

2.3.8.1 Método TZM: una nueva propuesta para aplicar EWF en desgarro para polímeros dúctiles.

El análisis de la fractura en configuración de desgarro se suele basar en una consideración de balance energético:

$$P du = G_c t da \quad (2.35)$$

donde P es la carga aplicada, t es el espesor de probeta, u es el desplazamiento del punto de aplicación de la carga, G_c es el trabajo superficial para la creación de una unidad nueva de superficie y a es la longitud de la grieta.

Por razones geométricas, se puede considerar que $u = 2a$, y la expresión anterior se simplifica en:

$$G_c = 2 P/t \quad (2.36)$$

Así, el método usual para determinar G_c (que sería equivalente a w_e) suele ser la realización de una serie de ensayos con probetas idénticas (como la mostrada en la Fig. 2.17), y deducir G_c a partir de la fuerza constante de propagación o bien de la fuerza máxima, según el tipo de respuesta mecánica que se obtenga (Fig. 2.18).

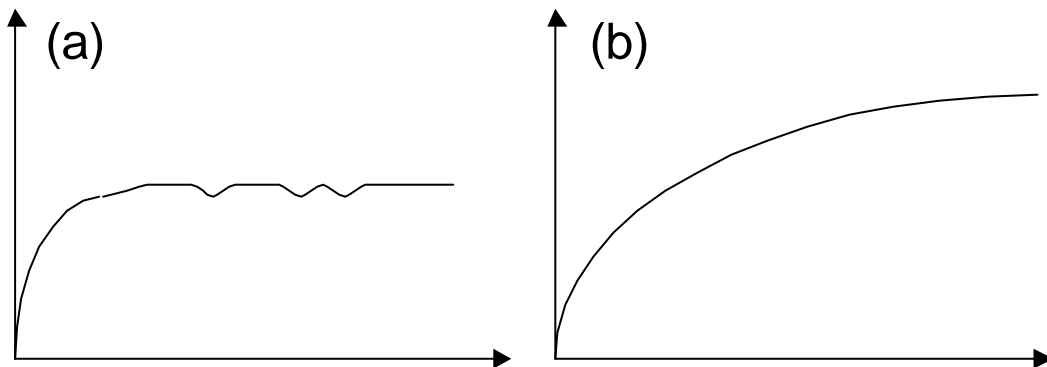


Fig. 2.18. Esquema de los dos tipos de curvas carga-desplazamiento habituales en el ensayo de desgaro. (a) Fuerza de propagación constante; (b) Fuerza de propagación no constante.

Hay que resaltar que la Ec. 2.36 es únicamente válida cuando se cumplen las siguientes condiciones [101]:

- No se disipa trabajo en la flexión de los “brazos”
- La zona plástica exterior (*outer plastic zone* o OPZ) que envuelve el camino de fractura es despreciable, y toda la disipación energética se produce en la zona del proceso de fractura (*fracture process zone* o FPZ)

Precisamente, el hecho que la última condición no se verifica en los polímeros dúctiles que se estudian en este trabajo ha motivado la profundización en este campo de la fractura en modo III. Si w_e es una propiedad del material para un espesor determinado [101], no puede depender de la longitud de ligamento. Sin embargo, algunas observaciones realizadas muestran que el área de la OPZ varía considerablemente con l . Así, el trabajo plástico disipado en esta zona debe estar relacionado con w_p y no con w_e . El hecho que los dos parámetros no presenten el mismo tipo de dependencia en función de l , abre la posibilidad de obtenerlos por separado a partir del trabajo total de fractura (W_f). Con esta finalidad, se propone en este trabajo un nuevo modelo, llamado TZM (Two-Zones Model).

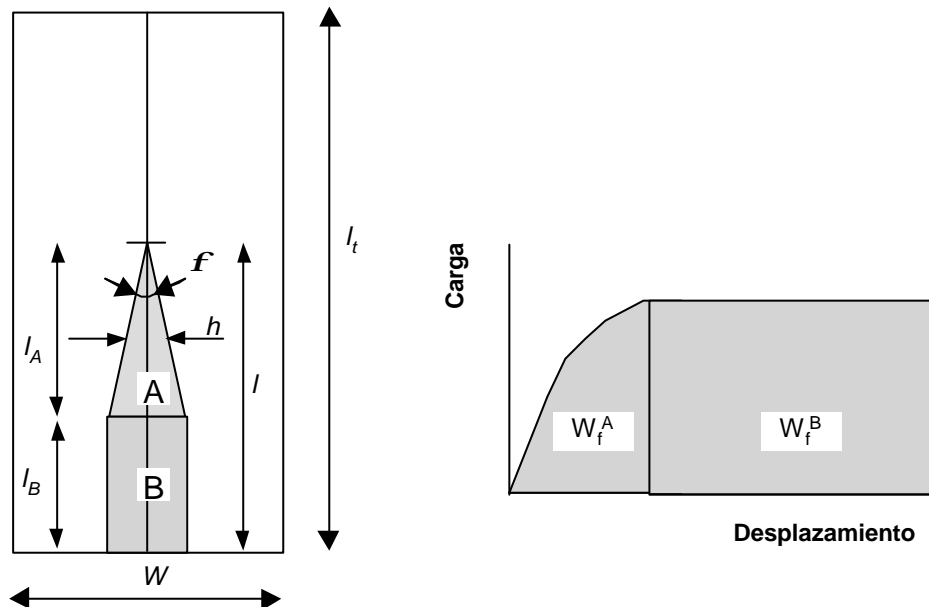


Fig. 2.19. Modelo de dos zonas (TZM). (a) Esquema de la probeta de desgarro en la que se presentan las dos zonas A y B del modelo, correspondientes a los distintos regímenes de propagación mostrados en la figura (b).

En el modelo TZM, mostrado en la Fig. 2.19, se distinguen dos zonas distintas relacionadas con dos regímenes de propagación diferentes. La zona A es la región de la OPZ en la que h (anchura de la OPZ) varía con la longitud de ligamento, y corresponde a la parte de la curva donde la carga aún no se ha estabilizado. En la zona B, por el contrario, h es constante y está relacionada con la parte de la curva donde la carga es constante. De esta forma, se pueden unificar los dos tipos de curvas habituales (Fig. 2.18) en un solo tipo, con la diferencia de que el material que presenta la curva de

la Fig. 2.18-a alcanza la carga constante de propagación mucho antes que el material de la curva mostrada en la Fig. 2.18-b. En este sentido, una crítica que puede hacerse al método en el que deduce G_c a partir de la carga máxima [1] es que el valor determinado es arbitrario, ya que depende de la longitud de ligamento escogida.

A continuación se proponen dos métodos posibles para separar w_e y w_p . El primero hace referencia a la zona A, mientras que el segundo se refiere a la zona B.

Método de la zona A

Según el modelo, se puede escribir que, en la zona A:

$$W_f^A = W_e^A + W_p^A = w_e \hat{l} t + w_p S_p^A t \quad (2.37)$$

donde S_p es el área de la OPZ, que puede expresarse como $S_p = \alpha (\hat{l})^2$ si se asume que la forma es triangular. El término α es el factor de forma que, en este modelo, es igual a la relación $h/(2l_A)$ en la OPZ, y equivale a $\cos(f/2)$, siendo f el ángulo de la OPZ en la Zona A (Fig. 2.19-a). Así, normalizando por $\hat{l} t$, la ec. 2.37 se puede reescribir como:

$$w_f^A = w_e + \alpha w_p \hat{l} \quad (2.38)$$

El interés de la ecuación 2.38 es que, como en otras configuraciones de ensayo (DDENT, SENT, SENB, etc.), al coger probetas con distintos valores de l , se puede extrapolar w_f a ligamento cero para obtener w_e . Además, si α puede ser determinado geoméricamente mediante la observación de la OPZ de probetas fracturadas, se puede deducir el valor de w_p a partir de la pendiente de la regresión lineal entre w_f y \hat{l} . Sin embargo, se debe resaltar que las restricciones para los valores válidos de l son las siguientes:

- un umbral de l mínimo (l'), por debajo del cual los efectos de borde son demasiado importantes sobre la forma de la OPZ.
- un umbral de l máximo (\hat{l}) que es el límite entre la zona A y la zona B. Obviamente, la transición real ocurre en un rango de l . Una observación visual acurada de la OPZ puede dar información interesante acerca de \hat{l} .

Método de la zona B

Un segundo método, para la zona B, se basa en la ecuación siguiente:

$$W_f^B = W_e^B + W_p^B = w_e P^B t + w_p S_p^B t \quad (2.39)$$

donde S_p^B se puede calcular como $S_p^B = h^B P^B$.

La expresión 2.39 se puede reformular como:

$$w_f^B = W_f^B / P^B t = w_e + w_p h^B \quad (2.40)$$

Según la ecuación anterior, si se ensayan varias probetas de tal forma que se obtengan distintas anchuras de la OPZ, al representar w_f^B en función de h^B se podría obtener w_e y w_p como la intersección con el eje vertical y la pendiente de la regresión lineal que mejor ajusta los puntos, respectivamente. El punto clave de este método es conseguir las condiciones de ensayo adecuadas que permitan variar h sin alterar las propiedades del material.

En este método, otra forma de obtener w_f^B sería a partir de la carga constante de propagación (P^B), aplicando la ecuación 2.36:

$$w_f^B = 2P^B/t \quad (2.41)$$

Ambos métodos (zona A y zona B) han sido aplicados en un estudio preliminar realizado con diversos materiales. Los resultados se presentan en el Capítulo 5, y muestran que, si bien aún debe profundizarse en su desarrollo, existen posibilidades interesantes de aplicar la teoría EWF en configuración de desgarro en films poliméricos.

2.4 MECANISMOS DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA

Los mecanismos de deformación plástica predominantes en el material tienen una contribución muy relevante sobre sus valores de tenacidad. En este mismo sentido, un gran número de sistemas poliméricos han sido desarrollados con el objetivo de obtener mecanismos de deformación (o de refuerzo) con una alta disipación de energía asociada, para aumentar su tenacidad a la fractura. En este capítulo se hace una breve introducción sobre los distintos mecanismos de deformación plástica que se han identificado en polímeros, tanto monofásicos como multifásicos.

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

En la Fig. 2.20, se muestra el esquema del proceso de deformación de un polímero semicristalino.

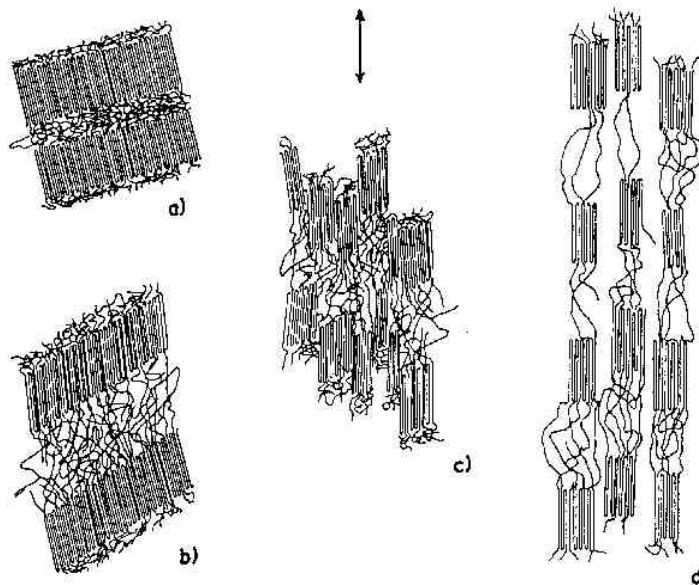


Fig. 2.20. Representación esquemática del proceso de deformación en los polímeros semicristalinos: a) estado no deformado; (b) extensión de las moléculas de unión y movimiento de las cadenas en el interior de las lamelas; (c) fragmentación de las lamelas; (d) alineamiento según la dirección de tensión (tomado de la referencia [14]).

2.4.1 Mecanismos en sistemas poliméricos monofásicos

2.4.1.1 Cedencia por cizalladura

El mecanismo de *cedencia por cizalladura* ocurre a volumen constante y conduce a un cambio permanente de la forma del material (deformación plástica irreversible). El proceso puede manifestarse de forma difusa cuando la deformación es relativamente homogénea a lo largo de la sección sometida a las tensiones o bien en zonas localizadas. En materiales semicristalinos, este mecanismo se relaciona con procesos que ocurren en los planos cristalinos (deslizamiento, *twinning*, transformación martensítica) [102]. En materiales amorfos, las deformaciones requieren movimientos coordinados de segmentos de cadenas más grandes que en los semicristalinos, y suele manifestarse generalmente en forma de cedencia difusa, aunque también se han observado bandas de cizalladura localizadas [103]. Ambos fenómenos absorben una gran cantidad de energía y, en consecuencia, aumentan la tenacidad del material.

La cedencia localizada puede manifestarse de dos formas, o bien los conocidos *cueros de estricción*, o bien las denominadas *bandas de cizalladura* (Fig. 2.21), dependiendo de las características geométricas de la pieza. La aparición de cueros se asocia a piezas donde las restricciones de deformación en una de las direcciones no exista, como es el caso de probetas delgadas (p.ej. film polimérico), o aquellas más gruesas en que existe un mecanismo de relajación de la triaxialidad (p.ej. cavitación en presencia de partículas elastoméricas). Cuando la estricción no es posible, aparece un deslizamiento en la dirección del corte máximo (alrededor de 45°). En la Fig. 2.22 se pueden observar las bandas de cizalladura que aparecen en un poliestireno deformado a compresión.

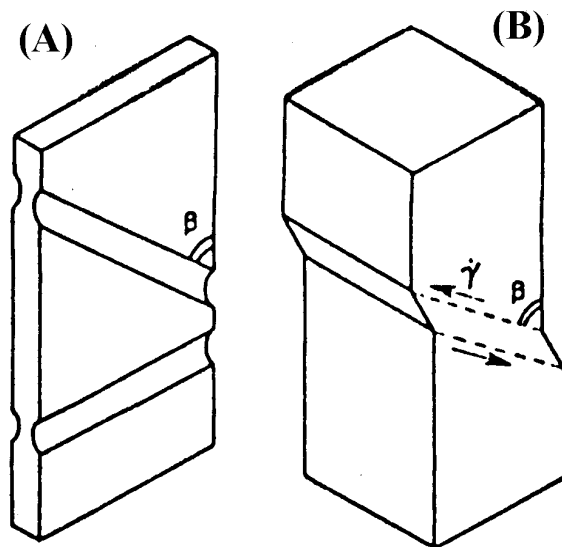


Fig. 2.21. Manifestación de la cedencia localizada. (A) cuello de estricción; (B) Banda de cizalladura (tomado de la referencia [104]).

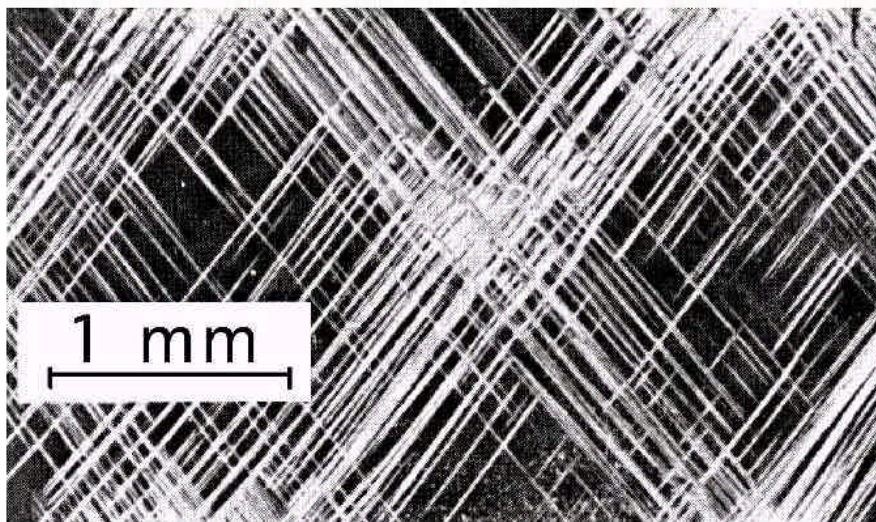


Fig. 2.22. Fotografía de las bandas de cizalladura localizadas obtenidas en compresión plana en una probeta de PS (tomado de la referencia [12]).

La identificación de este mecanismo permitió explicar los altos valores de tenacidad observados en un poliestireno de alto impacto (HIPS) [105], que no habían podido ser justificados plenamente mediante el mecanismo de *deformación de fase elastomérica* [106], que fue el primer mecanismo de refuerzo identificado en la literatura.

2.4.1.2 Crazing

El *crazing* es un tipo de mecanismo de deformación plástica localizada muy usual en polímeros amorfos con baja densidad de empaquetamiento (como poliestireno), aunque puede ocurrir en una gran variedad de termoplásticos [107]. Los defectos asociados al *crazing* son microvacíos que se desarrollan en el plano perpendicular a la dirección de tracción principal, que no llegan a coalescer para formar una grieta sino que están estabilizados por fibrillas de material, y se conocen por el nombre de *crazes*.

La primera observación de estas microgrietas fue publicada por Sauer *et al.* [108]. Las *crazes*, al tener un índice de refracción distinto al del material no deformado, se pueden distinguir claramente.

A diferencia de una grieta, que es una discontinuidad real del material y que no tiene capacidad de transmisión de tensión, una *craze* es una capa delgada de material deformado y sí tiene ésta capacidad. Su estructura consiste en dos caras conectadas por una red de cadenas poliméricas fibrilares de 5-30 nm de diámetro, y pueden convertirse en una grieta cuando estas fibrillas se rompen, habitualmente generando una fractura frágil. Así, a diferencia del mecanismo de *cedencia por cizalladura*, el fenómeno de *crazing* va asociado a un incremento de volumen. Se suele considerar que, en una *craze*, el 50% corresponde a vacío. Es importante destacar que el *crazing* es un proceso con absorción de energía, y por lo tanto es un fenómeno ligado a la tenacidad del material.

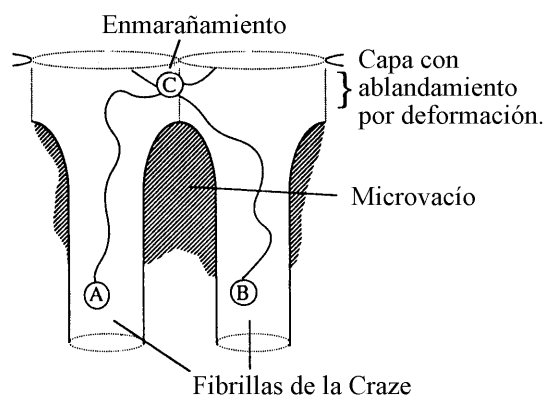


Fig. 2.23. Esquema de la estructura fibrilar de una craze (tomado de la referencia [15]).

2.4.2 Mecanismos en sistemas poliméricos multifásicos

El refuerzo de materiales poliméricos se basa en un incremento de tenacidad conseguido por medio de extender los fenómenos de disipación de energía a una zona mucho más amplia que la simple zona de proceso principal. Muchos de estos fenómenos pueden ocurrir de forma simultánea dentro de un mismo material. En la Fig. 2.24 se presenta un esquema de los más significativos, y que serán descritos en el capítulo siguiente.

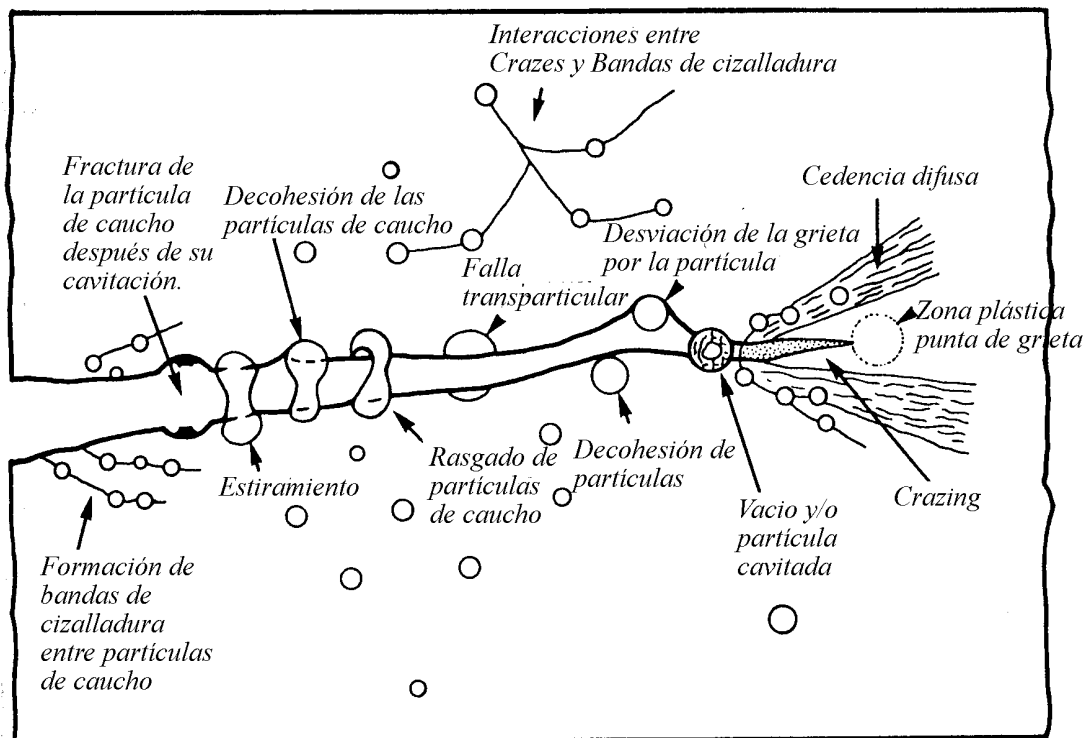


Fig. 2.24. Esquema a de los distintos procesos o micromecanismos de deformación que actúan en un sistema reforzado con caucho. Tomado de las referencias [15, 109].

2.4.2.1 Deformación de la partícula elastomérica

El primer mecanismo de refuerzo que se propuso para polímeros tenía por objeto el estudio de un HIPS [106], y sugería que el incremento de volumen y el *emblanquecimiento por tensión* que aparecía en la zona deformada se debían a que las partículas de caucho se deformaban y actuaban como puentes entre las superficies de una grieta que se propagaba, previniendo el crecimiento de la misma hasta un tamaño catastrófico.

Sin embargo, Newman y Strella [105] cuestionaron la validez del modelo por el hecho de que no tenía en cuenta la contribución de la matriz, y calcularon que la energía de disipación asociada a la deformación de las partículas era muy pequeña (alrededor de una décima parte de la energía total consumida), y con una importancia secundaria. Además, este modelo no explica el fenómeno de emblanquecimiento.

2.4.2.2 Crazing múltiple

Este fenómeno fue propuesto inicialmente por Bucknall y Smith [110], quienes observaron que el emblanquecimiento que aparecía en la región deformada de un HIPS podía atribuirse al *crazing múltiple*. Este mecanismo se debe a la presencia de partículas elastoméricas que generan una multitud de *crazes* por el fenómeno de concentración de tensiones, con su máximo en el ecuador de las partículas. Asimismo, las partículas elastoméricas actúan como obstáculos para el crecimiento de las *crazes*, y dificultan que éstas se conviertan prematuramente en grietas. Además de la importante cantidad de trabajo plástico asociado a la generación de las *crazes*, también las partículas elastoméricas se deforman durante el proceso, con su consecuente contribución a la absorción global de energía.

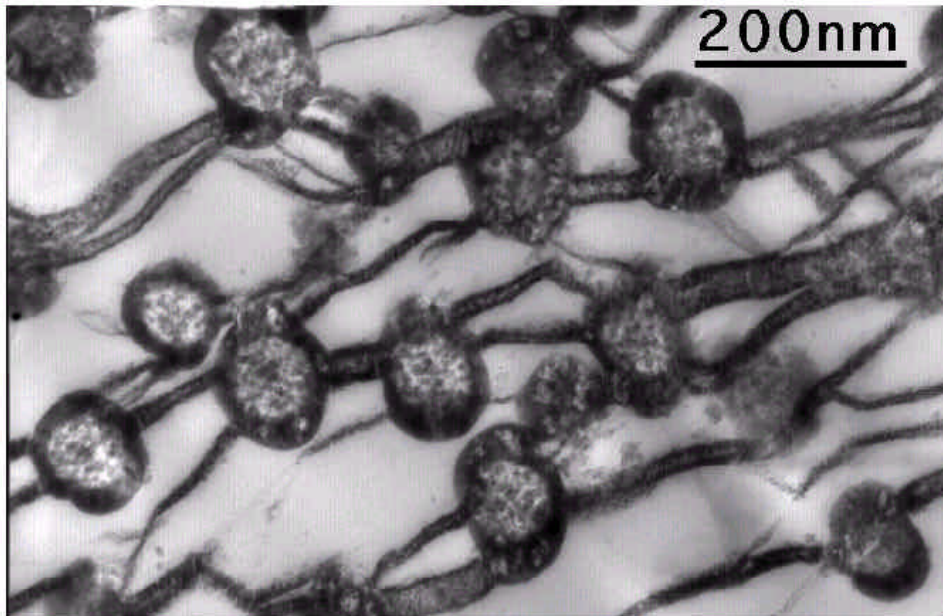


Fig. 2.25. Micrografía de crazing múltiple en un sistema de PMMA reforzado con partículas elastoméricas (tomado de la referencia [14]).

2.4.2.3 Cedencia por cizalladura múltiple

En materiales multifásicos, este mecanismo no sólo actúa como un proceso de absorción de energía, sino que también cabe destacar que las bandas de cizalladura pueden ser un obstáculo para la propagación de *crazes* y/o grietas, dificultando así la fractura. Fue estudiado inicialmente por Newman y Strella [105] en un ABS, quienes observaron que la formación de cuello, estiramiento y endurecimiento por deformación ocurren junto con la deformación plástica localizada de la matriz alrededor de las partículas elastoméricas de refuerzo. Su modelo considera que la triaxialidad generada por la partícula en la matriz incrementa el volumen libre local y consecuentemente inicia una cedencia por cizalla extensiva y estiramiento de la matriz. Así, se estableció que el incremento de tenacidad de mezclas poliméricas se debe más a una gran absorción de energía por *shear-yielding* de la matriz, que a micro-fisuraciones y “puenteo” por las partículas.

Sin embargo, y aunque ha significado un avance considerable en la comprensión de los mecanismos de refuerzo, este modelo falla en cuanto a la explicación de distintos puntos como el *emblanquecimiento por tensión*, el incremento de volumen y la elongación sin estricción.

Más recientemente, un modelo diferente para un mecanismo de cedencia por cizalladura inducido por partículas elastoméricas fue desarrollado por Wu [111, 112], en el que se considera que las partículas actúan meramente como concentradores de tensiones. Se postula que cuando dos partículas están suficientemente cerca (menos de una distancia crítica t_c), el solapamiento entre sus campos de tensiones permite la cedencia de la matriz. En este modelo, la distancia t_c se considera como una propiedad característica del material para una velocidad y una temperatura del ensayo determinadas. El modelo permite explicar, entre otros, y mediante este parámetro crítico, las transiciones dúctil-frágil y la evolución de la tenacidad en función del tamaño de partícula.

2.4.2.4 Crazing y cedencia por cizalladura simultáneos

Estos dos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente, siendo el dominante aquél que lo es para la matriz sin modificar. La contribución de cada mecanismo dependerá del tamaño y dispersión de partículas, concentración,

velocidad y temperatura del ensayo, y peso molecular de la matriz, entre otros factores [109].

Una de las posibilidades de esta interacción ya ha sido comentada, y se trata del impedimento que suponen las bandas de cizalladura para el crecimiento de las *crazes*. Asimismo, también puede darse el fenómeno de *enromamiento por cizalladura*, que consiste en la aparición de una banda de corte en la punta solicitada de una *craze*, y que frena su crecimiento. Finalmente, otro caso, observado por Donald [113], se da cuando las *crazes* crecen entre las bandas de cizalladura y, debido a la orientación existente en estas últimas, puede presentarse la rotura prematura, originando una grieta. En estos casos, el fenómeno de *emblanquecimiento por tensión* es causado por el *crazing*.

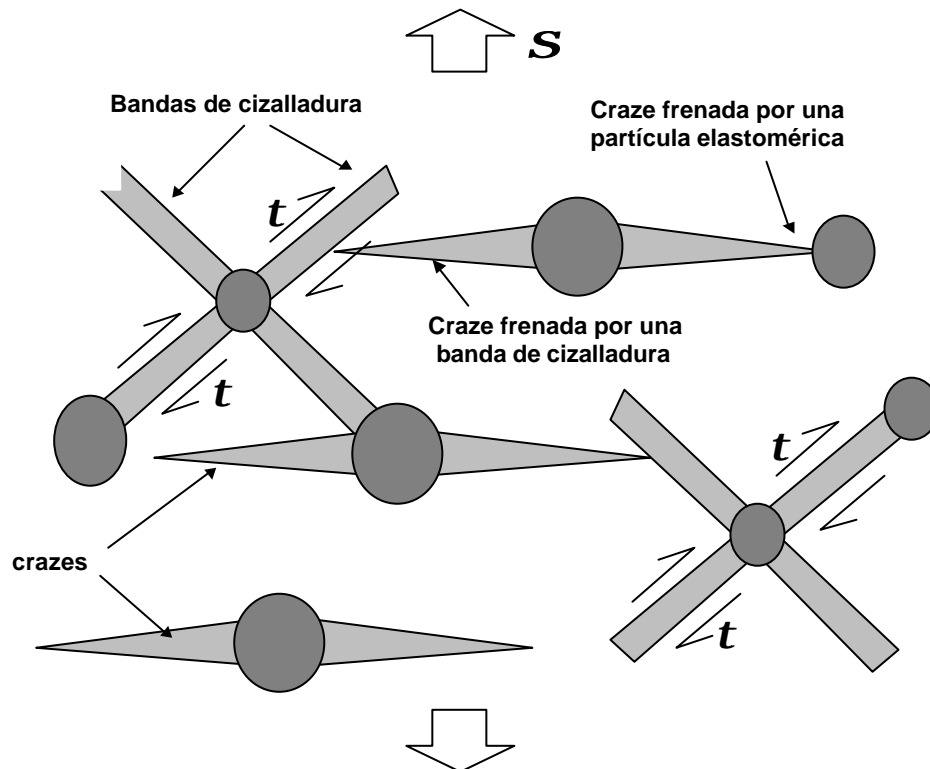


Fig. 2.26. Combinación de crazing y cedencia por cizalladura (tomado y adaptado de referencia [88]).

2.4.2.5 Cavitación de partículas y cedencia por cizalladura

El fenómeno descrito en la sección anterior de combinación de *crazing* y *cedencia por cizalladura* no permite explicar el emblanquecimiento de sistemas en los que no produce *crazing*. En estos casos, se puede justificar el fenómeno por un mecanismo de *cavitación*. Distintos autores han observado mediante microscopía óptica (MO) y por microscopía electrónica de barrido (SEM) la evidencia de *cavitación* tanto en el interior de las partículas como en la interfase partícula/matriz (esquemático en la Fig. 2.27), así como cedencia por cizalladura en la matriz circundante [114].

La *cavitación* sólo se produce en polímeros modificados, y trae como consecuencia una reducción de la tensión hidrostática local, promoviendo condiciones de tensión plana, que favorecen la cedencia (y estricción) a niveles de carga menores a los esperados en el material sin modificación. El fenómeno se produce cuando, por acción del campo de tensiones aplicado, se sobrepasa o bien la resistencia al rasgado de la partícula o bien la de la interfase, con la consecuente descohesión entre dominios.

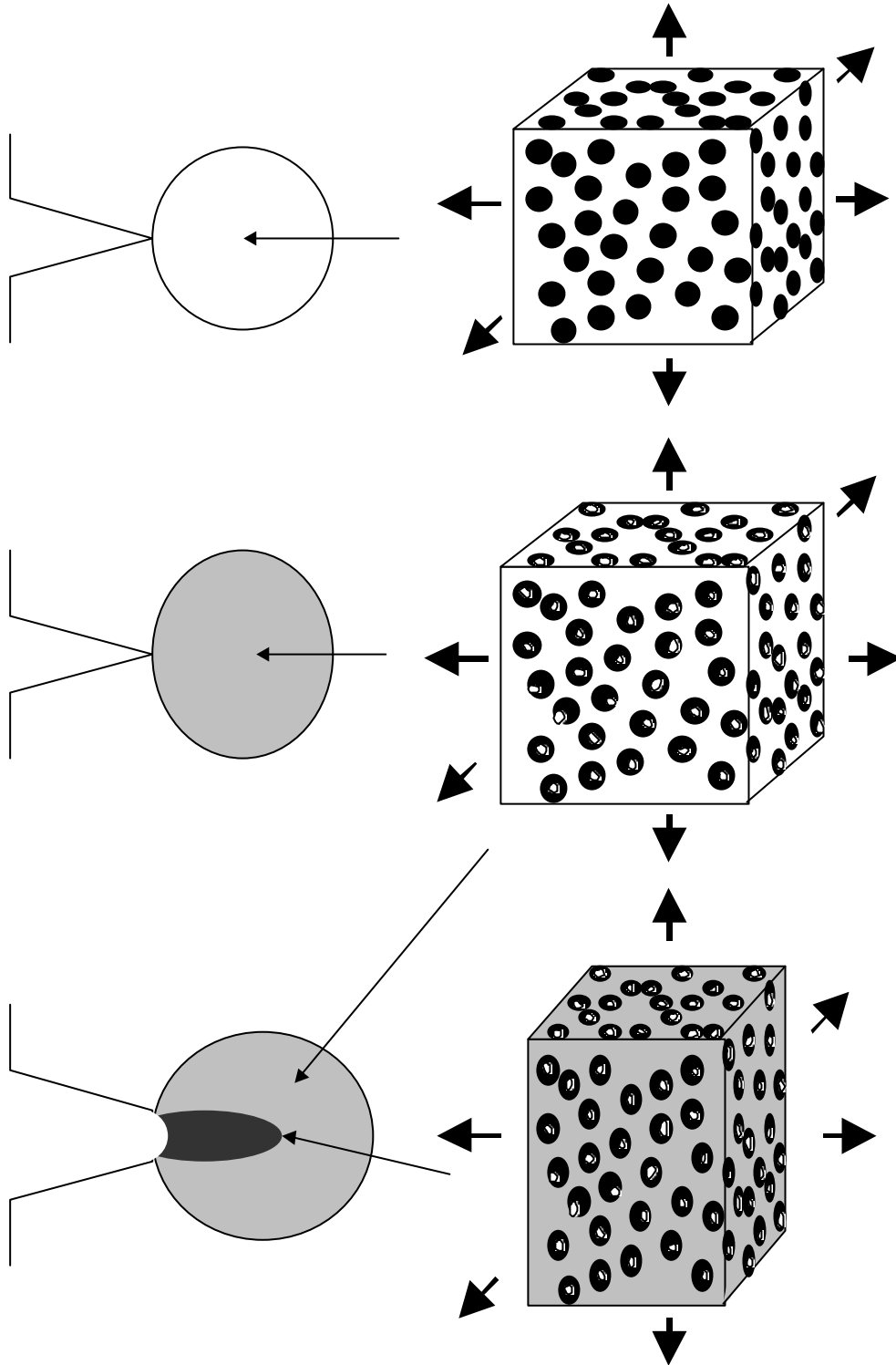


Fig. 2.27. Esquema del fenómeno de cedencia por cizalladura inducida por cavitación de las partículas elastoméricas (tomado y adaptado de la referencia [88]).

Capítulo 3

Materiales

Capítulo 3. MATERIALES

3.1 POLIPROPILENO ISOTÁCTICO (IPP)

3.1.1 Generalidades

El polipropileno es uno de los materiales termoplásticos de mayor consumo, por su bajo coste y gran versatilidad. Es el polímero más utilizado por detrás de la familia del polietileno, y su crecimiento ha sido muy importante en los últimos años. Alrededor de un 25% del total de polipropileno producido se destina al mercado del envase y embalaje, en el que predomina el material en forma de film [10, 115].

La forma isotáctica del PP (iPP) es la más regular, ya que los grupos metilo se sitúan a un mismo lado de la cadena (Fig. 3.1). Esto permite al material cristalizar en una forma helicoidal, por lo tanto, se trata de un polímero semicristalino. Los grados de polipropileno comerciales suelen presentar una tacticidad de alrededor del 90-95% [116].

En cuanto a sus propiedades térmicas, su temperatura de fusión (T_m^{PP}), relacionada con la destrucción de la fase cristalina, suele estar entorno de 160 °C. Por otro lado, su temperatura de transición vítrea (T_g^{PP}), atribuida al incremento de movilidad de la fase amorfa, se sitúa en el rango entre -20 °C y 20 °C.

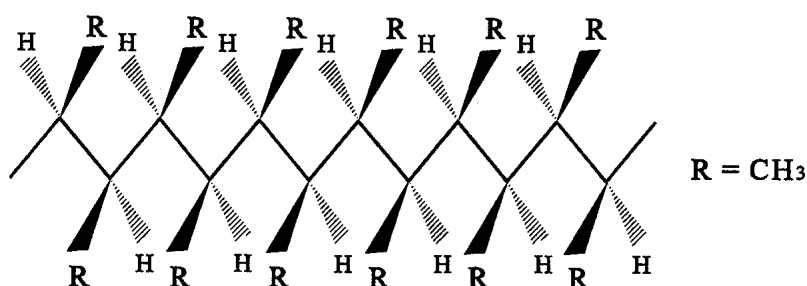


Fig. 3.1. Fórmula estereoquímica del polipropileno isotáctico.

Uno de los descubrimientos claves para su importancia industrial se debe a Natta, quien desarrolló, en 1954, los catalizadores necesarios para su polimerización con altos pesos moleculares y un buen control de la tacticidad, basándose en los trabajos previos de Ziegler [117]. A partir de este momento, su creciente desarrollo tecnológico permitió la aplicación del PP en un gran número de campos, como pueden ser piezas inyectadas, productos textiles, films, laminados, etc. Este desarrollo ha conllevado la mejora constante de sus propiedades, así como la obtención de nuevos catalizadores que han permitido el diseño de grados de PP de una alta especificidad, en especial mediante los catalizadores metallocénicos de última generación [116, 118].

Una de las razones del éxito del iPP es su baja densidad ($0,9 \text{ g/cm}^3$), que le confiere importantes propiedades específicas en comparación con otros polímeros. Además, su versatilidad le permite ser conformado mediante la mayoría de los métodos de transformación de termoplásticos existentes. Otra de sus ventajas es, finalmente, su fácil reciclabilidad.

3.1.2 Morfología

Las propiedades mecánicas y térmicas del iPP dependen en gran medida de la morfología cristalina, lo que incluye el tipo de estructura cristalina (existe polimorfismo en el iPP), el tamaño y la forma de los cristales y el grado de cristalinidad (X_C), es decir el porcentaje de fase cristalina (al que nos referiremos de forma simplificada como “cristalinidad” en este trabajo).

Al aumentar la cristalinidad, aumenta la rigidez, la resistencia mecánica y la densidad del material, y suele disminuir la resistencia al impacto, la tenacidad y la ductilidad [119]. El grado de cristalinidad está básicamente condicionado por la tacticidad de la cadena, y suele estar entre el 40 y 70% (la presencia de irregularidades en la inserción del monómero durante el proceso de polimerización es inevitable) [120]. También influyen sobre la cristalinidad otros factores propios del material, como son la masa molecular (la polidispersidad, la composición en aditivos, mezclas, etc. En cuanto a los factores relacionados con el proceso, hay que tener en cuenta también la velocidad de enfriamiento, el perfil de temperaturas durante el proceso, la orientación, o la adición de nucleantes, entre otros [119].

La morfología cristalina habitual del iPP es la estructura esferulítica, con un tamaño esferulítico comprendido entre 1 y 50 μm . En la Fig. 3.2 se muestra la estructura esferulítica de uno de los iPP estudiados en el presente trabajo. Se considera que un incremento del tamaño cristalino puede afectar negativamente a la tenacidad [120].

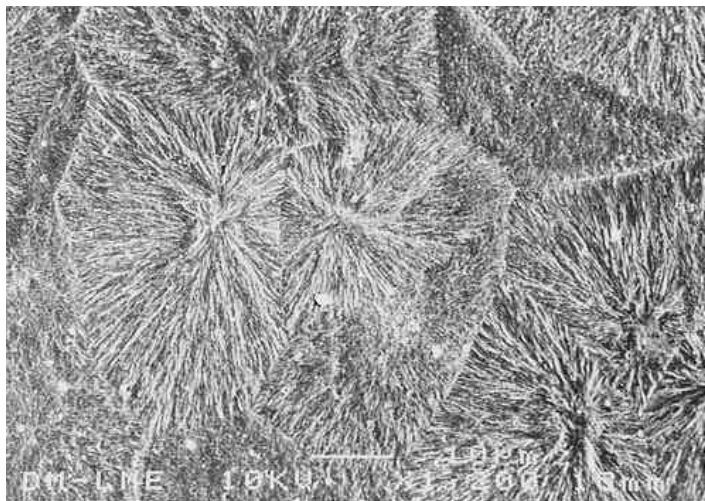


Fig. 3.2. Micrografía obtenida por SEM de la estructura esferulítica de una probeta inyectada de uno de los iPP estudiados (EX), después de disolver la fase amorfa mediante la solución propuesta por Basset y Olley [121].

3.1.2.1 Polimorfismo

La celda cristalina unitaria del iPP depende de distintos factores, como pueden ser la tacticidad, o las condiciones de transformación (presión, temperatura, grado de cizalla y velocidad de enfriamiento), por lo que se puede hablar de polimorfismo. Hay 4 formas cristalinas básicas de iPP: monoclinica (α), hexagonal (β), triclinica (γ) y esméctica (sm) [122].

Monoclinica (**a**)

La celda unitaria del α -PP tiene las características siguientes: $a=0,666$ nm, $b=2,078$ nm, $c=0,6495$ nm, $b=99.62^\circ$ y $a=g=90^\circ$. Se organiza en forma de diferentes microestructuras lamelares y esferulíticas, y suele presentar una densidad de $0,936$ g/cm³. Es la forma más convencional y estudiada del iPP, y, en función de su birrefringencia y del rango de temperatura en las que se obtienen, se han establecido cuatro subgrupos (I, II, III y IV), donde los dos

primeros tienen birrefringencia positiva, y el resto negativa. A partir de estudios por SEM, se ha observado que la morfología de esta forma de iPP está constituida por un entrecruzamiento lamelar característico (denominado *cross-hatching*), que no aparece en ningún otro polímero. La temperatura de fusión de equilibrio (T_m^0) de esta forma se encuentra entre 185 °C y 209 °C.

Hexagonal (b)

Hay distintas propuestas para las dimensiones de la celda unitaria del β -PP, aunque distintos autores coinciden en considerar que tiene las características siguientes: $a=1,27$ nm, $c=,635$ nm, $a=b=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$ [122]. La forma β exhibe birrefringencia negativa bajo luz polarizada, y puede reconvertirse en forma α por calentamiento a través de distintos mecanismos [123]. Esta forma se favorece en condiciones específicas de cristalización, como pueden ser el enfriamiento brusco, la cristalización en un gradiente de temperaturas, el uso de nucleantes selectivos o la cristalización bajo condiciones de cizalladura. La T_m^0 de la forma β varía entre 170 °C y 200 °C [122].

Uno de los mayores intereses de la forma β -PP es que presenta mayor tenacidad a la fractura en comparación con la α -PP. Este hecho puede explicarse por un fenómeno de absorción de energía en la transformación β - α que ocurre durante el proceso de deformación y fractura [59, 124-126].

Triclínica (g)

La estructura cristalina de la forma γ -PP se conoce sólo aproximadamente, pero hay consenso en que es similar a la del α -PP. Tiene las características siguientes: $a=0,654$ nm, $b=2,14$ nm, $c=0.650$ nm, $a=89^\circ$, $b=99.6^\circ$ y $\gamma=99^\circ$, y una densidad de 0.954 g/cm³ [122]. Habitualmente, esta forma no se obtiene bajo condiciones normales de procesamiento, ya que necesita bajos pesos moleculares (M_h alrededor de 6000) y presiones altas (de 10 a 200 MPa), así como cadenas con defectos producidos por catálisis metalocénica [120].

Esméctica (sm) o mesomórfica

La forma sm-PP representa un estado de orden intermedio entre el estado amorfo y el estado cristalino [120, 122, 127]. En la Fig. 3.3, se puede ver el difractograma de R-X de esta forma comparada con las del PP amorfo (atáctico) y el α -PP.

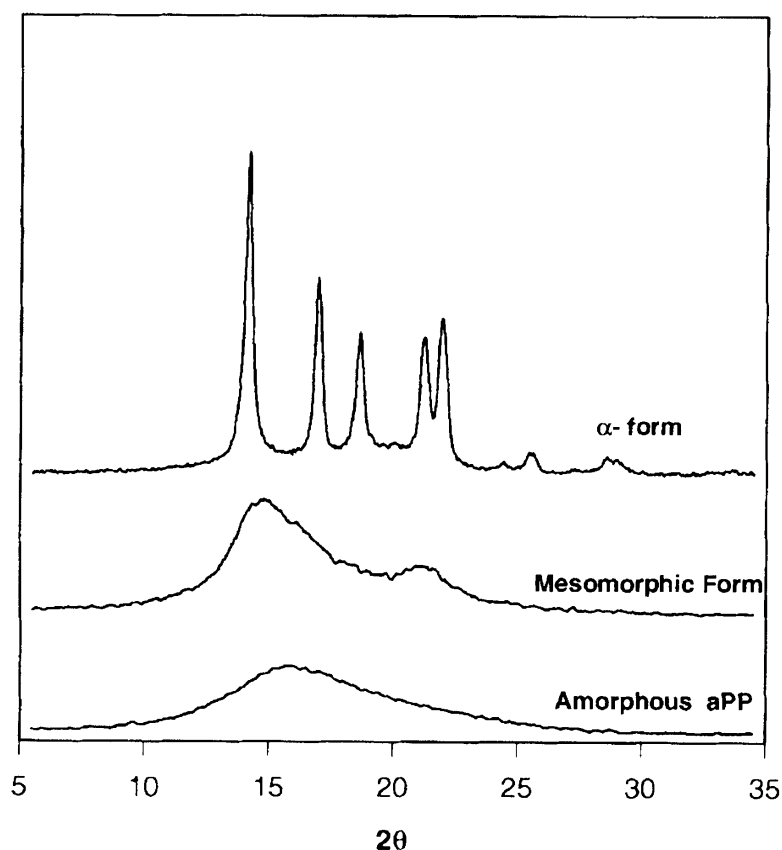


Fig. 3.3. Comparación de los difractogramas de WAXS para un PP amorfo, esméctico (o mesomórfico) y monoclinico. Tomado de la referencia [128].

La forma sm-PP aparece cuando se enfría bruscamente el material, y por lo tanto puede tener una importancia relativamente alta en procesos en los que se da esta característica. Éste es el caso de la transformación de films, en los que al enfriarse bruscamente hasta temperatura ambiente durante su procesado (debido a su reducido espesor), se desarrolla la fase sm-PP metaestable del polipropileno. Esta fase es estable a T_a , pero se puede transformar en la fase monoclinica (α -PP) si se somete a un proceso de recocido a una temperatura por encima de 70-80 °C [129, 130] o mediante la aplicación de deformación plástica [131]. En el presente trabajo, dedicado especialmente a las propiedades de films, se estudia el efecto del proceso de recocido (y por lo tanto de un cambio de fase de sm-PP a α -PP) sobre su comportamiento a fractura (concretamente en la sección 5.4.1)

3.2 MODIFICACIONES DEL POLIPROPILENO A IMPACTO

Uno de los inconvenientes del iPP homopolímero es la baja resistencia al impacto y a bajas T . Destaca, especialmente, su transición dúctil-frágil que suele ocurrir alrededor de temperatura ambiente y, por lo tanto, en un rango de un gran número de aplicaciones. Habitualmente, se suele mejorar la tenacidad del PP mediante refuerzo elastomérico (*rubber toughening*), que consiste en añadir una segunda fase más dúctil (modificador de impacto), ya sea por mezcla o por copolimerización, que modifique los mecanismos de deformación (ver sección 2.4.2).

3.2.1 Copolímeros

Usualmente, en los copolímeros de polipropileno se suele utilizar el etileno como comonómero. Los copolímeros del PP se pueden clasificar en dos tipos diferentes según su secuencia química: *en bloques*, o *al azar*. En los copolímeros en bloques, las secuencias de los dos comonómeros pueden ordenarse y cristalizar según lo haría el homopolímero respectivo. En cambio, el copolímero al azar puede o bien formar cristales mixtos con una estructura cristalina compartida, o bien sólo cristalizar en un comonómero el otro ser expulsado a la fase amorfa, con la consecuente reducción de la cristalinidad [119, 122, 132].

3.2.1.1 Copolímeros etileno-propileno al azar

Los copolímeros etileno-propileno al azar se suelen conocer como *EPR (ethylene-propylene rubber)*. El contenido de etileno (C_{Et}) es usualmente superior al 10% cuando se desean modificar propiedades como la cristalización, la estabilidad térmica, la rigidez y la deformación a rotura. Con contenidos inferiores al 5% únicamente se modifica la capacidad de cristalización. Otro de los copolímeros al azar que se sintetiza a partir de los mismos comonómeros es el *EPDM (ethylene-propylene-diene monomer)*. En este caso, además de unidades de etileno y propileno, se añade un monómero diénico que permite la reticulación y por lo tanto la obtención de un elastómero. Con un C_{Et} del 10%, se consigue bajar unos 5 °C la T_g respecto al homopolímero, aunque también disminuye el punto de fusión.

El interés de estos materiales se basa esencialmente en que los defectos introducidos por el comonomero dificultan la cristalización, reducen la densidad y mejoran sensiblemente las propiedades ópticas del material (la reducción de densidad modifica el índice de refracción). Otra razón para la producción de EPR es la reducción del punto de fusión (mayor facilidad de sellado). Sin embargo, uno de los mayores usos de los EPR y EPDM es como segunda fase en mezclas poliméricas con el objetivo de reforzar la matriz (habitualmente PP) a impacto.

3.2.1.2 Copolímeros etileno-propileno en bloque

Como ya se ha dicho, los copolímeros en bloques o EPBC (*ethylene-propylene block copolymers*), también llamados copolímeros *secuenciales* por algunos autores, permiten un alto grado de cristalinidad. Su objetivo es esencialmente mejorar las propiedades al impacto del iPP a bajas temperaturas, sin por ello perder propiedades como la rigidez o la resistencia mecánica. Los EPBC con más importancia industrial suelen tener un contenido en etileno del 5 al 15%, con un máximo del 20%, ya que la cristalinidad del PP se mantiene hasta este porcentaje de C_{Et} . Con un C_{Et} del 10%, se pueden conseguir materiales resistentes al impacto hasta $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniendo la temperatura de fusión por encima de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Si bien los EPBC son teóricamente copolímeros sintetizados químicamente y por lo tanto difieren de las mezclas por la unión química y no física entre los distintos componentes, se ha podido comprobar que ambos sistemas son en la realidad son muy parecidos, ya que los EPBC suelen tener una composición compleja, siendo una mezcla de copolímero etileno-propileno estadísticos (con cristalinidad despreciable) y en bloque, polietileno lineal y polipropileno homopolímero. Recientemente, Feng [133] determinó que el copolímero en bloques que estudió, con 8% de etileno, contenía aproximadamente un 50% de iPP homopolímero, 30% de copolímero en bloque (con largas secuencias de etileno y de propileno), 15% de EPR amorfo y 5% de copolímero estadístico.

En cuanto a la morfología, los copolímeros secuenciales enfriados en condiciones lentas suelen presentar una textura característica formada por pequeñas partículas (glóbulos) superpuestos en la estructura esferulítica del polipropileno [123, 134], compuesta por polímeros etilénicos tanto amorfos como cristalinos.

3.2.2 Mezclas

Es usual que a las mezclas se les denomine *copolímeros de impacto* o *heterofásicos* [119, 135], si bien en realidad no se trata propiamente de copolímeros. La razón de ello es que, a menudo, la fase de refuerzo elastomérica es un copolímero, ya sea al azar (EPR, EPDM, etc.) o en bloques (EPBC). Habitualmente, la segunda fase reduce la cristalinidad y en este caso, los parámetros básicos que regulan las propiedades finales a impacto son el contenido y el tamaño de la segunda fase. Desde un punto de vista comercial, las más importantes son mezclas de iPP con polietileno (PE), EPR, EPDM, y poliamida (PA).

3.3 PROCESADO DE FILMS

El procesado de películas o films (denominación aplicada a planchas de menos de 200 μm de espesor) se realiza básicamente mediante procesos de extrusión, y representa un consumo considerable de PP, con un 12 % de film biorientado (BOPP) y un 3 % de film no orientado. El resto del consumo de PP se destina principalmente al moldeo por inyección (43%) y a la producción de fibras (34 %) [117]. Existen dos tipos básicos de procesos de transformación que llevan a un producto final en forma de film: extrusión plana con calandrado, y extrusión-soplado.

3.3.1 Extrusión plana con calandrado

El proceso de extrusión permite una gran variedad de productos finales en función de la boquilla y de las características de los componentes del equipo a la salida de la extrusora. Así, por medio de una boquilla plana se obtienen láminas, que pueden ser de un espesor reducido muy regular si se hacen pasar por una calandra, y que pueden quedar orientadas (desde un punto de vista molecular) si son estiradas durante el procesado.

3.3.1.1 Film no orientado

El proceso de rodillos fríos (*chill roll*) se muestra en la Fig. 3.4, donde se puede observar el recorrido del material. Inicialmente, el material fundido se solidifica en el rodillo frío, al que se adhiere mediante una salida de aire y de una caja de vacío. Según la temperatura del rodillo (entre 10 y 30 $^{\circ}\text{C}$) se puede controlar la transparencia del film. La medición del espesor garantiza unas dimensiones constantes, y el tratamiento superficial prepara el film para posibles procesos de estampación, recubrimiento o laminación.

Este proceso se aplica para obtener films de PP transparentes de alta calidad, tanto con homopolímeros como con copolímeros, con aplicaciones tan diversas como bolsas para productos textiles, hojas para álbums fotográficos, etc. Se suelen obtener espesores de 25 a 100 μm , y hasta 2 m de anchura.

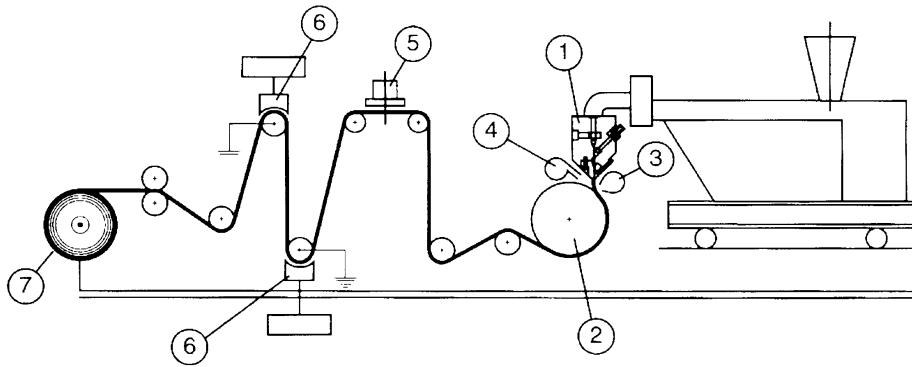


Fig. 3.4. Esquema del proceso de rodillo frío. 1: Boquilla. 2: Rodillo frío. 3: Salida de aire. 4: Caja de vacío. 5: Medición del espesor. 6: Tratamiento de superficie. 7: Bobinado (tomado de [117]).

3.3.1.2 Film orientado

El proceso de extrusión plana por el cual se obtiene film orientado, tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (TD), se esquematiza en la Fig. 3.5, donde se pueden ver las distintas operaciones por las que pasa el film. Inicialmente, sale de la boquilla y es enfriado en el rodillo frío (entre 20 y 40 °C). Posteriormente, se calienta hasta una temperatura comprendida entre 125 °C y 150 °C, y mediante un diferencial en las velocidades de los rodillos se orienta en la dirección MD, y se enfría. En este punto, el film entra en el horno (con una temperatura de 150 °C a 170 °C), los lados del film se sujetan mediante unas pinzas que lo estiran en la dirección TD, y posteriormente el film entra en una región con un aumento de la temperatura ente 5 y 15 °C para evitar la contracción posterior.

El espesor de los films orientados suele ser de 5 a 50 μm , y hasta 10 m de anchura. La mayoría de aplicaciones se relacionan con el embalaje de productos mediante contracción del film por calor.

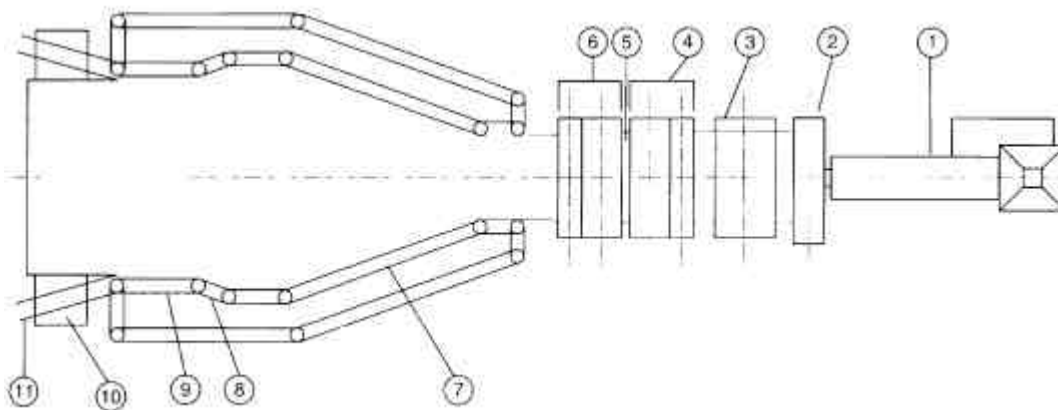


Fig. 3.5. Esquema del equipo para extrusión plana de film orientado. 1: Extrusora. 2: Boquilla plana. 3: Rodillos fríos. 4: Rodillos calefactores, rodillos lentos. 5: Estiramiento dirección MD. 6: Rodillos rápidos. 7: Estiramiento dirección TD (en horno de aire caliente). 8: Acondicionamiento en calor. 9: Enfriamiento. 10: Bobinado . 11: Corte (tomado de [117]).

3.3.2 Extrusión-soplado

El proceso de extrusión soplado de film se basa en disponer de una boquilla con apertura anular, e introducir aire a presión en el interior de la “columna” de material que sale por ella. Mediante este proceso se puede obtener tanto film orientado como film no orientado, tal y como se describe a continuación.

3.3.2.1 Film no orientado

El proceso, ilustrado en la Fig. 3.6, es más simple que los descritos anteriormente. El polímero fundido sale por la boquilla anular en dirección vertical, y pasa por un anillo expulsor de aire que expande y enfría la burbuja. Su temperatura se regula, además, mediante agua que es proyectada tanto desde el interior como desde el exterior. Finalmente, el tubo de film es conducido por un marco hasta unos rodillos que lo recogen para llevarlo al bobinado y cortado final. Existe una versión muy similar en la que se enfría la burbuja con aire y no con agua, y donde la diferencia básica está en que la burbuja se estira hacia arriba en lugar de hacia abajo como en el proceso descrito.

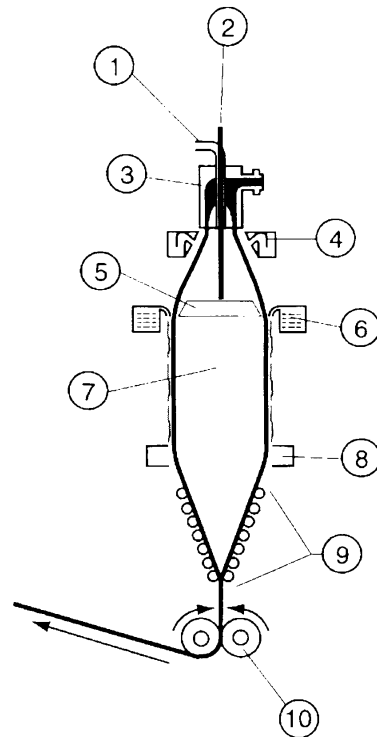


Fig. 3.6. Esquema de extrusión-soplado de film enfriado por agua. 1: Entrada de aire para el inflado de la burbuja. 2: Entrada de agua. 3: Boquilla anular. 4: Anillo de aire enfriador. 5: Mandril de enfriamiento interno. 6: Anillo de enfriamiento de agua. 7: Tubo o burbuja inflado. 8: Evacuador de agua. 9: Marco conductor. 10: Rodillos recogedores (tomado de [117]).

3.3.2.2 Film orientado

En el proceso por soplado con orientación, ilustrado en la Fig. 3.7, un tubo de espesor grueso (hasta 1,5 mm) es extruído hacia abajo a través de una boquilla anular, consiguiéndose la “primera” burbuja, que se enfría en un baño de agua. Posteriormente, se calienta hasta 140 – 160 °C, y es orientado en la dirección TD en la segunda burbuja mediante la inyección de aire que la estira entre 6 y 7 veces su diámetro, al mismo tiempo que se estira en la dirección MD mediante los rodillos recogedores.

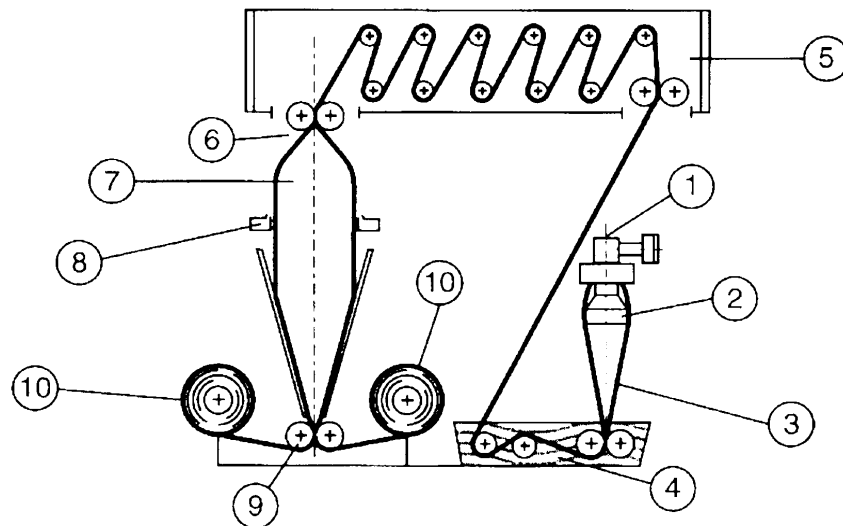


Fig. 3.7. Esquema del proceso de soplado con orientación. 1: Boquilla anular. 2: Mandril de dimensionado. 3: Tubo no orientado. 4: Baño de agua para enfriamiento. 5: Horno de precalentamiento. 6: Rodillos recogedores lentos. 7: Burbuja en proceso de orientación. 8: Anillo de aire enfriador. 9: Rodillos recogedores (rápidos). 10: Bobinas (tomado de [117]).

3.4 MATERIALES DEL ESTUDIO

Para el presente estudio, se han seleccionado cinco materiales: dos homopolímeros y tres copolímeros en bloque etileno-propileno (EPBC). El objetivo de esta selección es disponer de materiales comerciales estándar con una variación progresiva de las características morfológicas (determinadas básicamente por su contenido de etileno), para poder analizar las variaciones de sus propiedades mecánicas y de fractura en función de dicha morfología minimizando la interacción con otras variables.

3.4.1 Grados de PP estudiados

En la Tabla 3.1 se listan los distintos materiales estudiados, con algunas de las características básicas, algunas de ellas determinadas en el desarrollo de este trabajo (C_{Et} , MFI). En la Tabla 3.2, se indican las características principales de estos materiales, facilitadas por el fabricante. Se puede observar que los dos homopolímeros estudiados (EX y H0) provienen de suministradores distintos, mientras que los copolímeros C1, C2 y C3 son del mismo fabricante que el homopolímero H0. Por esta razón, serán estos últimos materiales en los que compararemos las propiedades mecánicas y de fractura para analizar la influencia del contenido de etileno.

Tabla 3.1. Características básicas de los materiales estudiados según se han determinado en este trabajo.

Referencia	EX	H0	C1	C2	C3
Tipo material	homo	homo	copo	copo	copo
Fabricante	A	B	B	B	B
Contenido de etileno¹ (% peso)	0	0	5,5	7,4	12
Índice de fluidez² (dg/min)	9	5,5	5,4	7,8	8,4
Espesores nominales estudiados (mm)	38, 100, 500, 1000, 2000	38, 90, 200	38, 90, 200	38, 90, 200	38, 90, 200

¹ Determinado por IR (apartado 4.1.2); ² Determinado por MFI (apartado 4.1.1)

Tabla 3.2. Propiedades básicas de los materiales estudiados según los catálogos del fabricante.

Referencia	EX	H0	C1	C2	C3
Tipo de material	homo	homo	copo	copo	copo
Fabricante	A	B	B	B	B
Temperatura de fusión (°C)	161	163	163	163	163
Tensión máxima (MPa) v = 50mm/min	-	35	26	21	17
Elongación al máximo (%) v = 50mm/min	-	10	8	6	6
Módulo de Young (MPa) v = 1mm/min	-	1500	1250	1150	750
Impacto Izod con entalla (J/m) T = 23°C	-	3,5	6	45T	-
Charpy con entalla (kJ/m²) T = 23°C	-	3,5	7	45T	65
Charpy con entalla (kJ/m²) T = -20°C	-	-	2,5	7	14
Charpy sin entalla (kJ/m²) T = 23°C	-	140	SR	SR	SR
Dureza bola (N/mm²) 132N/30s	-	76	53	46	40
Indeformabilidad al calor (°C) HDT(B)	-	85	73	80	68
Índice Vicat VST (°C) B/50	-	92	66	58	-
Aplicaciones típicas	Film envase y embalaje	Inyección en gral., tapones, envases	Inyección en gral., tapones, menaje, muebles oficina, cajas	Bobinas cables, automóvil	parachoques automóvil

SR = Sin rotura; T = rotura parcial

3.4.2 Preparación

Los materiales con espesores comprendidos entre 38 y 200 μm fueron transformados por extrusión plana sin orientación molecular (según el proceso descrito en la sección 3.3.1.1). Mientras los films del material EX fueron extruídos en una planta industrial, los demás materiales (H0, C1, C2 y C3) fueron procesados en un equipo de laboratorio en las instalaciones de *AIMPLAS* (Paterna, España) y del *Centre Català del Plàstic* (Terrassa, España).

3.4.2.1 Material EX

Si bien ya se ha comentado que las películas (38 y 100 μm) de este material fueron producidas por extrusión, cabe destacar que las planchas del material EX (espesores de 0.5, 1 y 2 mm) fueron preparadas por el método de moldeo por compresión. Este método consiste en situar la cantidad de grana necesaria entre las planchas metálicas de un molde, con un marco del espesor final deseado, y colocarlo un determinado tiempo bajo unas condiciones de presión y temperatura establecidas. En el caso del material EX, después de llevar el material a fusión en la prensa durante 1min a 185 °C, la presión fue gradualmente incrementada a 20, 50, 80 y 100 bar durante etapa de 1 min, con expulsión de aire entre cada etapa. Inmediatamente después, el molde se situó entre planchas atemperadas con agua a temperatura ambiente bajo una presión de 100 bar durante 3min para su enfriamiento y solidificación.

3.4.2.2 Materiales H0, C1, C2 y C3

Los materiales H0, C1, C2 y C3 fueron transformados en films de espesores comprendidos entre 38 y 200 μm , mediante una extrusora con cabezal plano y con calandra. Las condiciones de trabajo fueron las indicadas en la Tabla 3.3. El perfil de temperaturas en la extrusora (de la alimentación hacia la boquilla) fue el siguiente: 150/170/185/200/205/200/200/200 °C.

Tabla 3.3. Condiciones de trabajo de la extrusora plana en las que se prepararon los films de los materiales H0, C1, C2 y C3.

Espesor de film (mm)	Vel. extrusión (rpm)	Vel. estirado (u.a.)
38	33	8,4
100	43	4,5
200	60	3,2

Una vez obtenidos los films, y a fin de poder analizar el estudio de la influencia del proceso de recocido, éstos fueron sometidos durante distintos periodos de tiempo a una temperatura fija y controlada comprendida entre 80 y 150 °C (± 2 °C). El recocido se llevó a cabo en una estufa con circulación forzada para conseguir una temperatura homogénea en toda la cámara. Los films fueron colocados sin restricción al encogimiento, aunque se observó que no hubo modificación apreciable de dimensiones en ninguna dirección. Este resultado es otro indicio de que no había una orientación molecular preferencial destacada en los films.

Capítulo 4

Métodos Experimentales

Capítulo 4. MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Los materiales estudiados fueron analizados mediante distintas técnicas de caracterización físico-química. En este apartado, se encuentra la información acerca de los métodos experimentales siguientes: el ensayo del Índice de fluidez (MFI) para una primera aproximación a las propiedades reológicas del material; la espectroscopía de infrarrojos para el análisis del C_{Et} ; la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Dinámico Mecánico (DMA) para estudiar las transiciones térmicas y mecánicas en un amplio rango de temperatura; y la difracción de Rayos X para el estudio de la estructura cristalina del material.

4.1.1 Determinación del índice de fluidez

Se determinó el índice de fluidez gravimétrico de los materiales estudiados según la norma ASTM D1238 [136]. Se utilizó un plastómetro CEAST a una temperatura de 230 °C y un peso de 2,160 kg. Se utilizó una boquilla normalizada de 2,095 mm de diámetro y 8 mm de longitud. Se tomaron un mínimo de 8 medidas en el intervalo de 10 min, que fueron promediados para el cálculo del índice de fluidez.

4.1.2 Análisis de la composición por infrarrojos

Mediante la técnica de espectroscopía infrarroja (IR), se determinó el contenido de etileno (C_{Et}) de los distintos copolímeros. Para ello, se estableció una recta *patrón* a partir de los espectros de IR de mezclas de PP y PE de alta densidad con composición fija y conocida. La relación entre los picos característicos de los dos polímeros en las mezclas, dato propio de cada composición, permitió, establecer la recta *patrón*. Posteriormente, para los materiales C1, C2 y C3 se determinó el contenido de etileno a partir de

las relaciones entre los picos característicos de los comonomeros de los EPBC. El método se basa en la Ley de Lambert-Beer [137]:

$$A = e \cdot C \cdot t \tag{4.1}$$

donde A es la intensidad de la radiación absorbida, e es el coeficiente de extinción, t el espesor de la muestra y C la concentración de la muestra.

Los picos que se seleccionaron como referencia fueron los que se indican en la Fig. 4.1. Tal y como se lista en la Tabla 4.1, se prepararon 7 mezclas con las composiciones en peso (PP/PE) uniformemente distribuidas entre los casos extremos 100/0 y 0/100, cuyos espectros se muestran en la Fig. 4.1.

Tabla 4.1. Composiciones de las mezclas utilizadas para la obtención de la recta patrón.

Número	Composición (PP/PE)
1	100/0
2	92.47/7.53
3	85.87/14.13
4	81.81/18.19
5	74.78/25.22
6	70.16/29.84
7	0/100

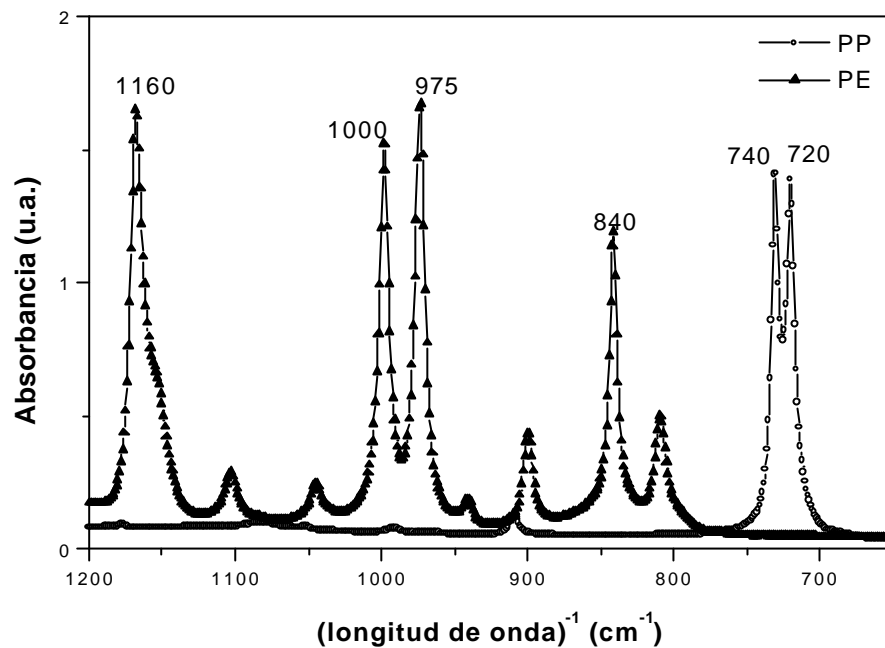


Fig. 4.1. Espectros de IR de un homopolímeros PP y HDPE, en los que se señalan los picos que fueron seleccionados como referencia para la determinación del contenido de etileno en los EPBC.

4.1.3 Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido

El estudio calorimétrico se realizó en un equipo DSC Perkin Elmer Pyris 1, utilizando como purga gas nitrógeno con una pureza de 99.999%, y agua a temperatura ambiente para la refrigeración. La calibración se realizó con patrones de indio y plomo a las mismas velocidades de calentamiento que en los ensayos realizados. Se encapsularon en aluminio aproximadamente 8 mg del material que se quería estudiar (pesados con una balanza de 0,1 mg de resolución), y se calentaron a una velocidad de 10 °C/min, en el rango de 40 °C a 200 °C.

El objetivo de este estudio fue el de investigar las formas cristalinas de los distintos materiales, en particular la forma sm-PP, presente en los films enfriados bruscamente, y su progresiva transformación en α -PP con el recocido. Para ello, se obtuvieron muestras a partir de la granza, cogiendo virutas cortadas con un cúter, y también a partir de los films, apilando cortes circulares hasta llegar a la masa deseada. Las muestras se prepararon a

partir del film sin recocer, y recocido a distintas temperaturas, en regiones sin deformar y también regiones deformadas procedentes de probetas de fractura y de tracción.

Los correspondientes termogramas, representados con pico endotérmico creciente, permitieron obtener las características térmicas siguientes:

- **Temperatura de fusión (T_m).** Se calculó a partir del punto máximo de la curva en la región del pico endotérmico principal. Corresponde a la fusión de la fase α -PP.
- **Temperatura de fusión de la fase sm-PP (T_m^{sm}).** En aquellos termogramas en los que aparece un pico endotérmico previo al pico principal, se atribuyó a la fusión de la fase sm-PP, y se consideró T_m^{sm} como la temperatura correspondiente a su máximo relativo.

4.1.4 Análisis dinamo-mecánico

El análisis térmico dinámico-mecánico proporciona información sobre el comportamiento viscoelástico a diferentes temperaturas, y permite observar las transiciones que llevan asociados cambios en la movilidad molecular, como por ejemplo la transición vítrea (T_g). Por un lado, se investigó el comportamiento viscoelástico de los materiales con distintos contenidos de etileno (en los materiales H0, C1, C2 y C3). Por otro lado, se aplicó la técnica con el homopolímero H0 con la intención de observar las diferencias entre el material antes y después del recocido para estudiar el efecto del cambio de fase sm-PP a α -PP. Estos materiales fueron sometidos al ensayo DMA después de un proceso de recocido a 120°C durante 1 h, para evitar la aparición de picos correspondientes a transiciones de la fase sm-PP que pudieran solaparse a las señales correspondientes al etileno.

El estudio por DMA se llevó a cabo en un equipo TMA Instruments DMA 2980 del *Centre for Advanced Materials Technology* (CAMT, University of Sydney, Australia). El rango de temperaturas que se abarcó fue de -100 hasta 150°C, a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Las muestras fueron estudiadas en la configuración de tracción, con una frecuencia de sollicitación de 1 Hz. Las dimensiones de las muestras fueron 5 y 10 mm de anchura y de longitud entre mordazas respectivamente.

Se observó básicamente la evolución con la temperatura de los parámetros siguientes:

- **Módulo dinámico de almacenaje (E')**. Es el módulo de elasticidad, relacionado con la energía almacenada 'recuperable' en la deformación.
- **Módulo dinámico de pérdidas (E'')**. Es el módulo de disipación, relacionado con la energía perdida 'no recuperable' en la deformación.
- **Factor de pérdidas ($\tan\delta$)**. El ángulo δ representa el desfase entre la componente elástica y la de pérdidas, y se puede relacionar según la ecuación $\tan\delta = E''/E'$.

4.1.5 Difracción de rayos X

El estudio de la estructura cristalina predominante en el iPP, iniciado por medio de DSC, fue completado por medio de Difracción de rayos X (RX), que permite distinguir muy claramente las diferentes formas cristalinas posibles del material (ver Fig. 3.3).

Los espectros de difracción de rayos X (WAXS) de los films del material H0 con las diferentes condiciones de recocido se obtuvieron mediante un difractómetro Siemens D-500 (*Serveis Científico-Tècnics de la UB*), con una radiación K_{α} del Cu de $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, monocromador secundario de grafito, un rango angular de 2θ de 1.5 a 50° , un tamaño de paso de 0.05° y una velocidad de $1^{\circ}/\text{min}$. Para minimizar la difracción inducida por el aire se hizo el vacío en la cámara.

Se determinó la cristalinidad calculando la relación de áreas entre la señal de la fase cristalina y la señal total, aplicando el método de Weidinger y Hermans, y el tamaño cristalino medio aproximado según la ecuación de Scherrer [138]:

$$L = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (4.2)$$

donde L es el tamaño de cristal aparente en \AA , λ la longitud de onda usada, D la anchura a media altura de los picos en rad, y θ el ángulo de difracción. Para este cálculo, se usó la reflexión de los planos (110).

Se tomaron para el cálculo aquellos picos con mayor intensidad para cada una de las fases, considerando $2\theta = 14^\circ$ para el α -PP, y $2\theta = 15^\circ$ para el sm-PP [129].

4.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y DE FRACTURA

4.2.1 Ensayo de tracción

Se obtuvieron las curvas tensión-deformación según la norma ASTM D-638 [139], en una máquina universal de ensayos Adamel Lhomargy DY-34 equipada con células de carga de 100 N y de 10 kN, y dotada de un equipo informático de adquisición y tratamiento de datos (Autotrac).

Se utilizaron probetas troqueladas “halterio” Tipo IV (mostradas en tamaño 1:1 en la Fig. 4.2, con los valores de $L_0 = 33$, $L_t = 115$, $D_t = 64$, $w_c = 6$, $WO = 19$, $RO = 25$, $R_t = 14$ (dimensiones en mm), y se ensayaron a tracción (en la dirección de extrusión) a una temperatura de 23 °C (± 1 °C). Con el fin de minimizar el error experimental, se midió el espesor para cada probeta en la zona central (ver sección 4.4.3) tomando la media de al menos 3 medidas.

En el caso de ensayos a diferentes temperaturas entre -40 y 70°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), exceptuando los realizados a 23 °C, estos fueron realizados en el CAMT (Center for Advanced Materials and Technology, University of Sydney, Australia) en una máquina universal de ensayos Instron 5567, equipada con una célula de carga de 1000 N y una cámara climática Eurotest regulada por nitrógeno líquido y resistencias eléctricas.

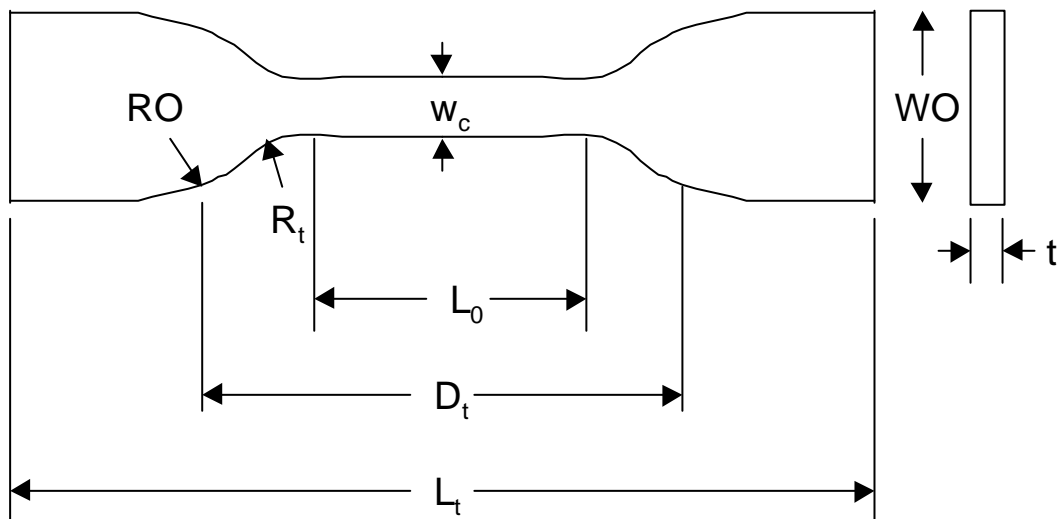


Fig. 4.2. Esquema y dimensiones de la probeta Tipo IV de la norma ASTM [139]. Tamaño 1:1 (exceptuando el espesor).

Se realizaron ensayos a distintas velocidades de desplazamiento (v) de las mordazas: 2, 20, 100 y 1000 mm/min. La velocidad de deformación se obtiene a partir de la relación:

$$\dot{\epsilon} = \frac{v}{l_0} \quad (4.3)$$

donde l_0 es la longitud inicial de la zona calibrada de la probeta (región con una misma anchura).

A partir de las curvas obtenidas, se obtuvieron los siguientes parámetros:

- **Módulo de Young (E)**. Corresponde a la pendiente en la zona lineal de las curvas.
- **Tensión de cedencia o resistencia a la tracción (s_y o s_{max})**. Se consideró el valor de cedencia como el del primer máximo de tensión de la curva tensión-deformación ingenieril.

$$s_y = \frac{P_y}{A_0} \quad (4.4)$$

donde A_0 es el área de la sección transversal inicial de la probeta, y P_y es la carga máxima.

- **Deformación a la cedencia (e_y)**. Es el porcentaje de alargamiento en el punto de tensión máxima, calculado según:

$$e_y = \frac{L_y - L_0}{L_0} \quad (4.5)$$

4.2.2 Ensayo DDENT

Los ensayos de EWF se realizaron siguiendo básicamente las recomendaciones del protocolo del protocolo del ESIS [40, 41] con las probetas del tipo DDENT. A fin de analizar con mayor detalle el método experimental para la determinación de los parámetros de la fractura según la teoría EWF, se investigó la influencia de distintas variables como son las

dimensiones de probeta (espesor, longitud y anchura), la velocidad y la temperatura de ensayo y el efecto del recocido previo de las probetas.

4.2.2.1 Preparación de las probetas

Con los materiales estudiados, se prepararon probetas DDENT, con las dimensiones siguientes: $Z = W = 60$ mm, $Z_t = 90$ mm (Fig. 4.3).

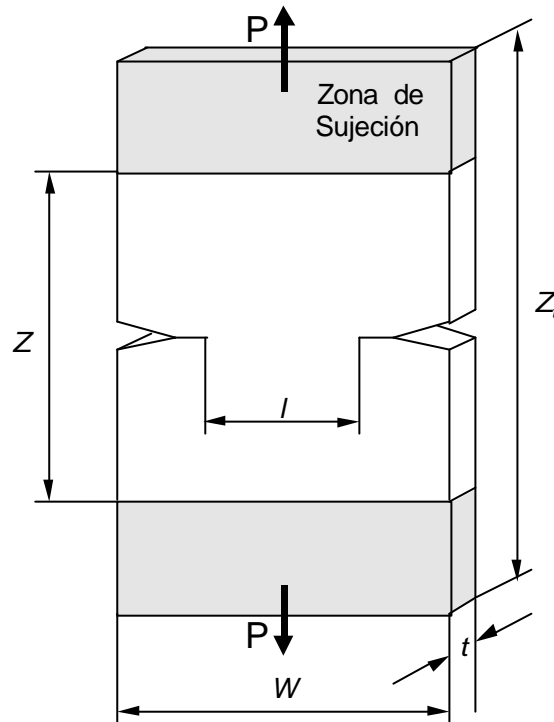


Fig. 4.3. Esquema de la probeta DDENT.

Para cada serie, se prepararon un mínimo de 24 probetas, con una longitud de ligamento l comprendida entre 1 y 25 mm, con la distribución presentada en la Tabla 4.2. Se prepararon las entallas con tijeras o *cúter*, tratando de mantener la máxima alineación entre las dos entallas de cada probeta. Justo antes de la realización de cada ensayo, se agudizó la entalla con una cuchilla de afeitar y se midió la longitud de ligamento real mediante una lupa binocular equipada con un micrómetro (precisión $\pm 1 \mu\text{m}$).

Tabla 4.2. Distribución del número de probetas para cada longitud de ligamento.

l (mm)	Nº probetas
1	2
2	2
3	2
4	2
5	2
6	2
7	2
8	2
9	1
10	1
11	1
12	1
13	1
14	1
16	1
18	1
20	1
Total	25

4.2.2.2 Realización de los ensayos de EWF

Se realizaron los ensayos en la máquina universal de ensayos Adamel Lhomargy descrita en el apartado anterior, equipada con una célula de carga de 100 N y de 10 kN, a una temperatura de 23 °C (± 1 °C). En general, la velocidad de separación de mordazas seleccionada fue de 2 mm/min, exceptuando los ensayos realizados para estudiar el efecto de la velocidad, en cuyo caso se aplicaron también velocidades de 20 y 100 mm/min. Se registraron las curvas de carga-desplazamiento, determinándose el Trabajo Total de Fractura (W_f) como el área bajo las curvas calculada por integración mediante el programa informático de control de la máquina de ensayos. En el caso de ensayos a diferentes temperaturas, éstos fueron realizados en el mismo equipo que para los ensayos de tracción, descrito en el apartado 4.2.1.

Una vez recogidos los datos, se representaron los valores de w_f en función de l con el fin de calcular la regresión lineal para así obtener los valores de w_e y bw_p (Ec. 2.19).

4.2.2.3 Determinación del factor de forma b

Para la determinación del parámetro de forma b , se midió el tamaño de la zona plástica (h) de cada probeta ensayada mediante la misma lupa binocular descrita anteriormente, obteniéndose h como la suma del tamaño medido en cada mitad de probeta (Fig. 4.4). Posteriormente, se representó h frente a l para cada serie (Ec. 2.29).

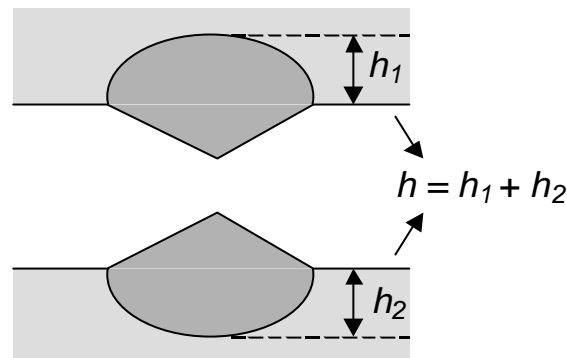


Fig. 4.4. Esquema del procedimiento de determinación del tamaño de la zona plástica en una probeta DDENT después de fractura.

4.2.3 Ensayo de desgarro

Con el objetivo de investigar las posibilidades de aplicar la teoría EWF a condiciones de fractura en modo III (desgarro), se realizaron ensayos de desgarro en la configuración mostrada en la Fig. 2.17. Las dimensiones de las probetas (Fig. 2.19-a) fueron una longitud total (l_t) de 90 mm (15 mm para la sujeción), una anchura (W) de 30 mm, y una longitud de ligamento (l) de 40 mm. Sin embargo, al estudiar la influencia de l , esta dimensión fue variada entre 2 y 90 mm, y por lo tanto la longitud total también fue variable (la longitud de los “brazos” se mantuvo constante en 50 mm).

Los ensayos fueron realizados en la misma máquina universal de ensayos descrita anteriormente (Adamel), a 23 °C y a una velocidad de 50 mm/min. Durante el ensayo se registraron la carga y el desplazamiento, y se calculó la energía por integración numérica de la curva carga-desplazamiento. El efecto de la velocidad de desplazamiento de las mordazas fue investigado entre 1 y 1000 mm/min.

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se empleó la técnica de SEM para dos tipos de observación:

- Aspecto de la **superficie de fractura** (Fig. 4.5-a) después del ensayo, con el fin de observar fenómenos relacionados directamente con la creación de dos nuevas superficies de fractura en la zona de proceso. En la figura, se indican dos puntos que muestran las dos zonas que se observaron: *zona de la entalla*, y *zona central*.
- Aspecto del **interior del material** (Fig. 4.5-b) después de aplicar una deformación, con el fin de observar fenómenos relacionados con la deformación en la zona plástica.

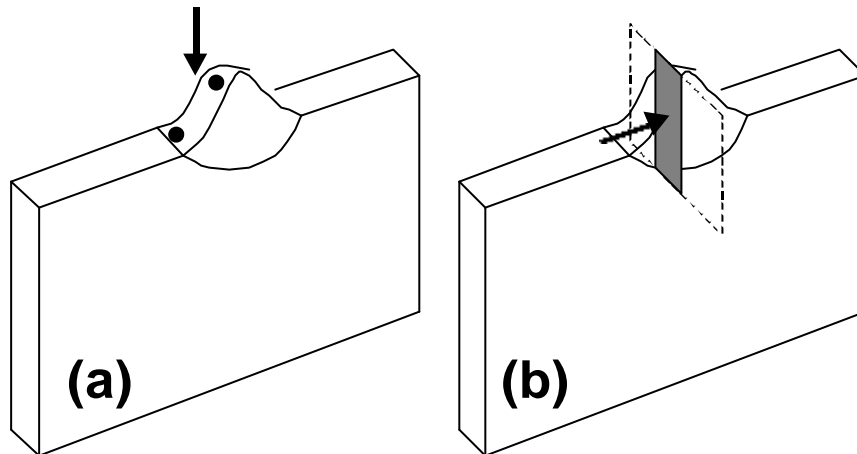


Fig. 4.5. Esquema de las superficies observadas por SEM en las probetas DDENT después de ser ensayadas. Las flechas indican la dirección de observación. (a) Observación directa de las superficies de fractura mostrando las dos zonas analizadas: entalla y central. (b) Esquema de la sección que se obtuvo para observar los micromecanismos de deformación presentes en el interior de la probeta.

Para el primer caso, la preparación de las muestras consistió únicamente en su recubrimiento con una fina capa de oro de unos 10 μm de espesor a fin de conseguir una máxima conductividad. En el segundo caso, se prepararon las muestras a observar mediante un corte transversal de la región cuyo interior se quería analizar por SEM. Posteriormente, se recubrió la sección con oro por el mismo procedimiento que se ha descrito para el primer tipo de muestras.

El estudio fractográfico se realizó en un equipo JEOL JSM 6400, dotado con un analizador Link Analytical LZ-5.

4.4 OTRAS TÉCNICAS

4.4.1 Termografía infrarroja

La termografía infrarroja (IT) es una técnica que, aplicada a polímeros, por su baja conductividad térmica, permite visualizar procesos de deformación. La información que se obtiene es un mapa de las temperaturas en la región observada, y que puede relacionarse con los procesos de deformación que disipan energía en forma de calor. La técnica IT fue aplicada a ensayos de EWF por primera vez por Karger-Kocsis [7] para observar la cedencia completa del ligamento y el tamaño de la zona plástica en una probeta DDENT.

El equipo utilizado fue una cámara de IR de la marca Hugues, conectada a un monitor y una videograbadora, del *Institute für Verbundwerkstoffe* (IVW, Kaiserslautern, Alemania). Así, fue posible observar en tiempo real el fenómeno de cedencia y generación de la zona plástica y establecer una correlación con la curva carga-desplazamiento, para obtener información adicional acerca de estos fenómenos.

Esta cámara puede detectar un rango de temperaturas entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una precisión de $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$, y una frecuencia de adquisición de 30 Hz . La determinación de la temperatura se basa en la fórmula de la emisión de un cuerpo gris (Ec. 4.6)

$$Q = \epsilon_{PP} k A (T_1^4 - T_a^4) \quad (4.6)$$

donde Q es el flujo total de calor, ϵ_{PP} es la emisividad (se considera 0,95 para el PP), k es la constante de Stephan-Boltzman ($5,67 \cdot 10^{-12}\text{ W/cm}^2\text{K}$), A es el área observada, T_1 es la temperatura del objeto observado, y T_a es la temperatura ambiente.

4.4.2 Microscopía óptica

La técnica de microscopía óptica fue aplicada para la medición de la longitud de ligamento de las probetas DDENT, así como para la observación de las probetas después de fractura, con el fin de medir el tamaño de la zona plástica. Se utilizó una lupa binocular equipada con un micrómetro acoplado

a un soporte inferior móvil. Esta lupa también fue montada en un soporte horizontal para permitir la observación *in-situ* de la evolución del ligamento durante el ensayo de fractura de probetas DDENT, habiendo acoplado una cámara para la grabación de las imágenes.

Con el fin de observar con detalle las zonas deformadas de las probetas después de ensayarlas, se usó también un microscopio equipado con luz polarizada, con un objetivo de 20 aumentos.

4.4.3 Medición del espesor de probeta

La medición del espesor de las probetas fue realizada mediante un medidor de espesor de capa por inducción magnética (Neurtek) de 1 μm de precisión, con un rango de medición entre 5 y 5000 μm . Se tomaron las medidas colocando el film entre una placa metálica pulida y el sensor de medición.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Capítulo 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos a partir de la aplicación de las técnicas de caracterización físico-química presentadas en el Capítulo 4. Se muestran datos relativos a las características morfológicas del material (índice de fluidez, composición, estructura cristalina, etc.), así como también en relación con su comportamiento térmico (DSC) y viscoelástico (DMA).

5.1.1 Índice de Fluidez

Los resultados que se obtuvieron al hacer el ensayo de MFI se muestran en la Tabla 5.1. Se observa una buena correlación entre los resultados determinados y los que el fabricante proporcionó. Uno de los objetivos durante el proceso de selección de materiales para esta tesis fue el de trabajar con grados que presentaran un MFI lo más parecido posible, para que esta variable no interfiriera en los resultados. Como puede apreciarse en los datos de la Tabla 5.1, si bien los datos de MFI proporcionados por el fabricante B oscilaban entre 6 y 8 g/10min, los resultados experimentales son ligeramente más dispersos, con un valor mínimo de 5,4 (material C1) y un valor máximo de 8,4 (material C3).

Tabla 5.1. Resultados de MFI obtenidos y comparación con los valores proporcionados por el suministrador del material.

	Homopolímero EX	Homopolímero H0	Copolímero C1	Copolímero C2	Copolímero C3
MFI (dg/min) (experimental)	9,0 ± 0.2	5,5 ± 0.2	5,4 ± 0.1	7,8 ± 0.2	8,4 ± 0.2
MFI (dg/min) (fabricante)	9	6	6	7,5	8
Fabricante	A	B	B	B	B

5.1.2 Estudio de la composición de los copolímeros

En la Fig. 5.1 se pueden observar los espectros de IR registrados con los EPBC estudiados. Mediante el procedimiento descrito en la sección 4.1.2, se obtienen los valores de contenido de etileno (C_{Et}) indicados en la Tabla 5.2. Se puede apreciar que el contenido de etileno, que como máximo es del 12% para el C3, corresponde a grados típicamente comerciales tal y como se ha descrito en la sección 3.2.1. Además, hay una buena progresión del C_{Et} y por lo tanto es de esperar que las propiedades macroscópicas tengan una variación gradual.

Tabla 5.2. Contenido de etileno (en porcentaje en masa) de los distintos materiales estudiados.

	Homopolímeros		Copolímeros EPBC		
	EX	H0	C1	C2	C3
C_{Et} (% etileno) (en masa)	0,0	0,0	5,5 ± 0,4	7,4 ± 0,5	12,0 ± 0,9

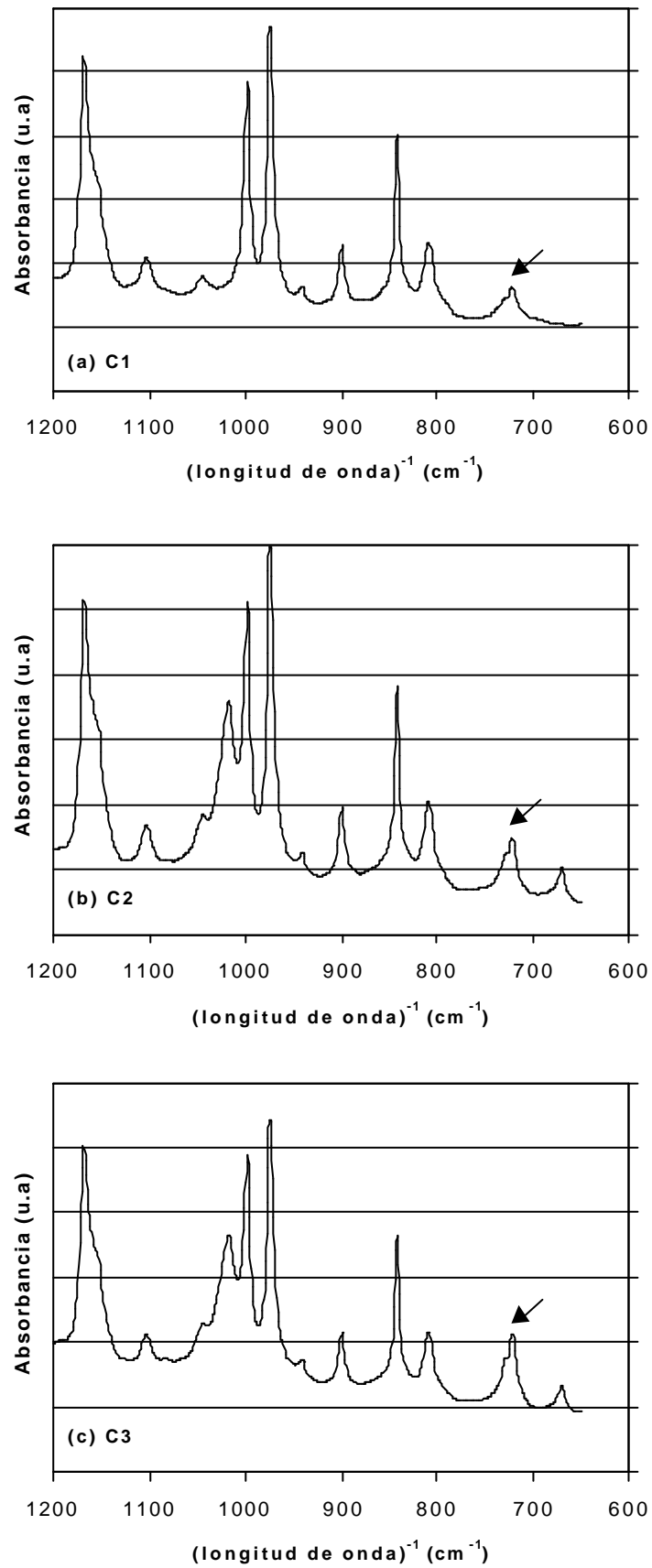


Fig. 5.1. Espectros de IR registrados con los copolímeros estudiados (la flecha indica el doblete a $740\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ característico del enlace $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

5.1.3 Comportamiento viscoelástico

En este apartado, se presentan los resultados obtenidos a partir de la aplicación de la técnica de análisis dinámico mecánico (DMA). Se presenta una primera parte dedicada a discutir el distinto comportamiento de los copolímeros en función del C_{Et} . La segunda parte muestra las diferencias de los registros de DMA que se obtienen con un iPP recocido y uno sin recocer, proceso que altera significativamente la estructura cristalina del material.

5.1.3.1 Influencia del contenido de etileno

En la Fig. 5.2, se puede observar la variación de $tand$ en función de temperatura para los materiales H0, C1, C2 y C3 (se estudian por DMA después de haber sido recocidos durante 1 h a 120 °C). Quedan claramente reflejadas las dos relajaciones asociadas a las transiciones vítreas (o también llamada relajación *b*) de las dos fases mayoritarias de bloques etilénicos y propilénicos, con picos alrededor de -40 °C (T_g^E) y 15 °C (T_g^P) respectivamente. Estos resultados coinciden con los encontrados por otros autores con materiales muy similares [140].

También se puede observar que el área del pico correspondiente a la transición etilénica aumenta notablemente con el C_{Et} , y que el área del pico de la T_g^P disminuye ligeramente. Es importante destacar que las relaciones de áreas de los picos de T_g^E y T_g^P no son proporcionales a las del contenido respectivo de etileno y propileno en el material. La explicación reside en que el pico únicamente revela la fase amorfa presente en el material. Este pico se asocia con un incremento de movilidad de las moléculas que no forman parte de la estructura cristalina, donde las moléculas están *fijadas* y no ganan movilidad hasta alcanzar la temperatura de fusión [140]. Por esta razón, es lógico concluir que, al presentar áreas de envergadura similar con contenidos muy diferentes de los dos comonomeros, la fase etilénica tiene una proporción de fase amorfa mucho mayor que la propilénica (para el C2, por ejemplo, los picos son similares y en cambio el contenido es del 7.4 % de etileno y del 92.6 % de propileno).

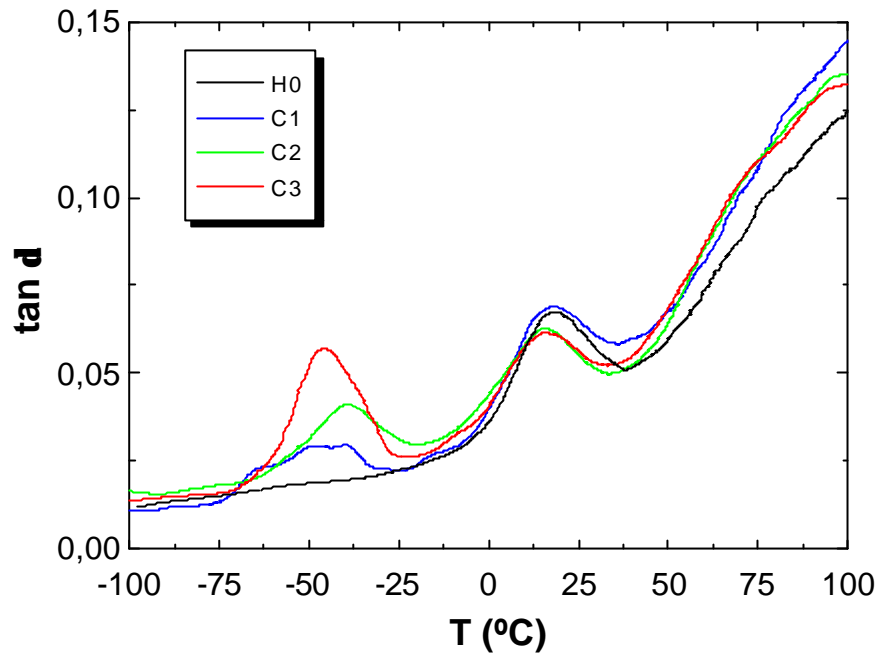


Fig. 5.2. Evolución de $\tan \delta$ en función de la temperatura para los materiales H0, C1, C2 y C3.

5.1.3.2 Influencia del recocido

La evolución del módulo de almacenaje, E' , y del factor de pérdidas, $\tan \delta$, para las muestras de film H0 recocidas y no-recocidas pueden verse en la Fig. 5.3. Se pueden observar algunas diferencias del módulo de almacenaje y del factor de pérdidas entre la muestra de homopolímero no-recocida (H0NR) y la recocida a 120 °C (H0R120), que reflejan su diferente microestructura. La primera evidencia se observa en todo el rango de temperaturas (desde -30 hasta 120 °C), en el que se aprecia un mayor valor de E' para la muestra recocida. Como se verá posteriormente en las secciones 5.1.4 y 5.2.4, la transformación de fase sm-PP \rightarrow α -PP inducida por el recocido lleva al material a un estado de mayor rigidez mecánica, que justifica este valor mayor de E' observado.

Por otro lado, se puede observar que en el momento en que la fase amorfa del iPP adquiere movilidad molecular, cuando se supera la temperatura de transición vítrea (entre 0 y 20 °C), se acentúan notablemente las diferencias tanto para E' como para $\tan \delta$ entre las dos muestras.

A partir de los 60 °C, si bien los valores de E' siguen siendo desiguales, el valor de $\tan \delta$ vuelve a coincidir para las dos muestras, hasta el rango 100-

120 °C en que la muestra H0R120 presenta un valor inferior a la no-recocida. Alrededor de los 120-130 °C, se puede observar que la muestra H0R120 sufre una transición (ver la evolución de E'), que está probablemente muy relacionada con las transiciones descritas en la sección siguiente, en la que se estudia la evolución de los material por DSC.

Como conclusión, se puede considerar que el análisis dinámico-mecánico revela que existe una diferencia morfológica marcada entre el material homopolímero recocido y el no-recocido. En las secciones siguientes, se observa esta misma diferencia mediante otras técnicas (DSC y WAXS), y se concluye acerca de su morfología cristalina.

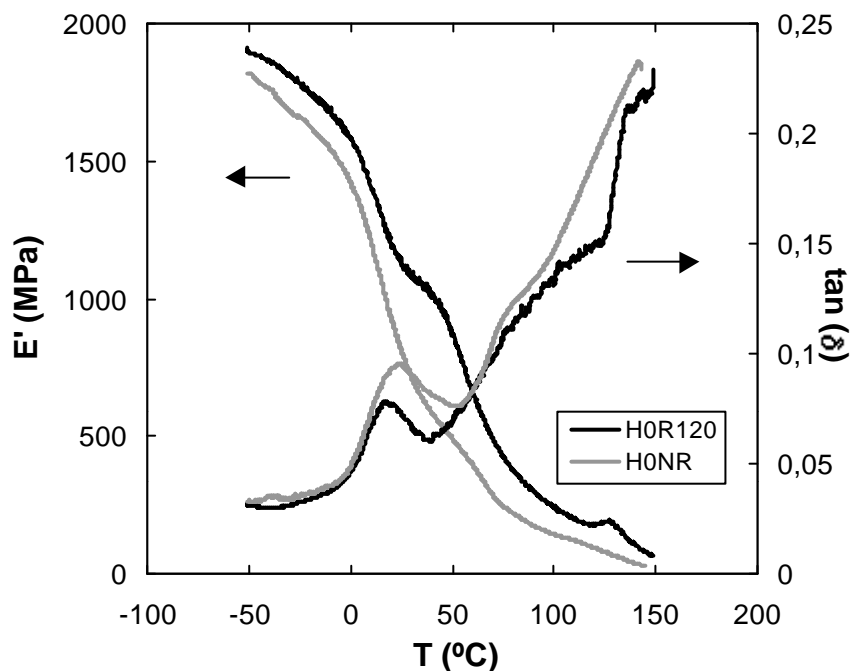


Fig. 5.3. Evolución del módulo dinámico de almacenaje (E') y del factor de pérdidas ($\tan \delta$) para una muestra recocida a 120 °C y uno sin recocer de film H0.

5.1.4 Comportamiento térmico

A continuación, se presentan los resultados derivados de los ensayos térmicos de DSC. La primera sección hace referencia al fenómeno de transformación de fase inducida por recocido térmico del material. A continuación, se explora las diferencias de estructura cristalina entre el material deformado y el no deformado, para estudiar las transformaciones de

fase inducidas por deformación plástica. Finalmente, se presentan los resultados referentes a la influencia del proceso de transformación sobre la morfología cristalina del material.

5.1.4.1 Transformación de fase inducida por recocido

Los resultados de DSC se muestran en las Figs. 5.4, 5.5 y 5.6, que corresponden al homopolímero H0 y a los copolímeros C1 y C3 respectivamente (como ya se ha mencionado anteriormente, para este estudio sobre la influencia del recocido no se consideró el material C2). En cada una de las figuras, se han representado las curvas de calentamiento del material sometido previamente a las diferentes temperaturas de recocido, indicadas en el gráfico (por ejemplo, R100 indica recocido a 100 °C). Se puede observar a partir de las curvas obtenidas que existe una clara evolución de los registros con el incremento de T_R , en los tres materiales.

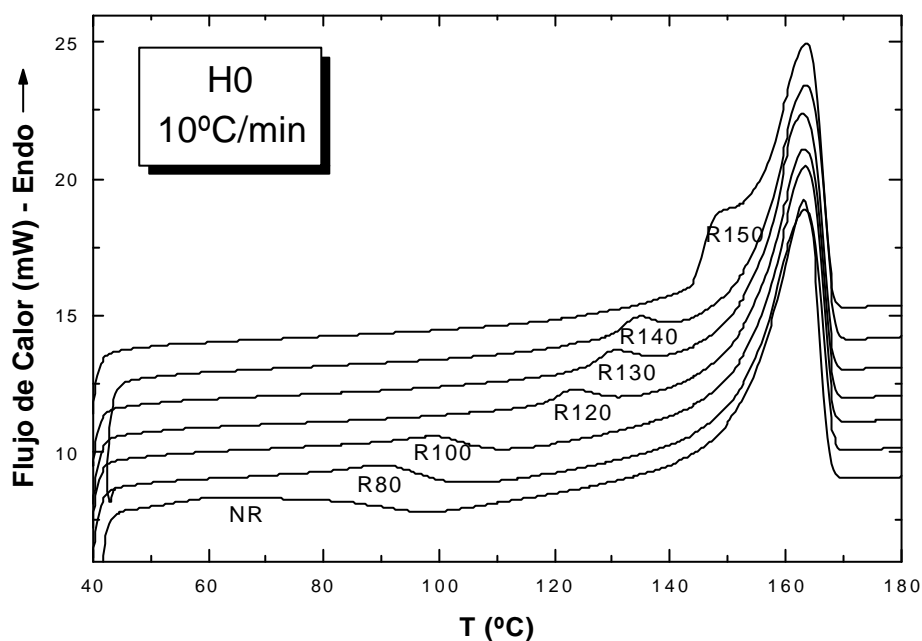


Fig. 5.4. Curvas de calentamiento de DSC para el homopolímero H0 sometido a diferentes temperaturas de recocido.

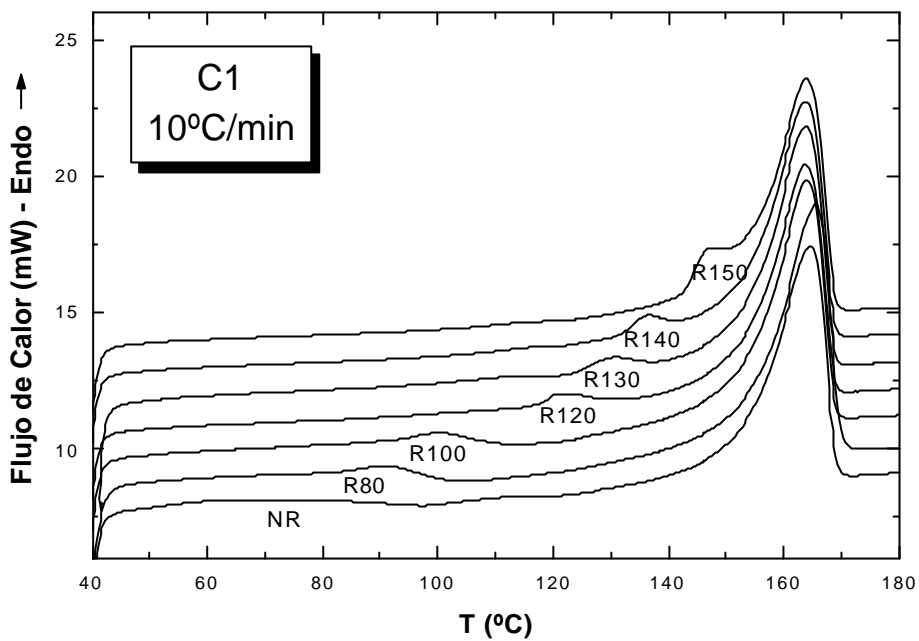


Fig. 5.5. Curvas de calentamiento de DSC para el copolímero C1 sometido a diferentes temperaturas de recocido.

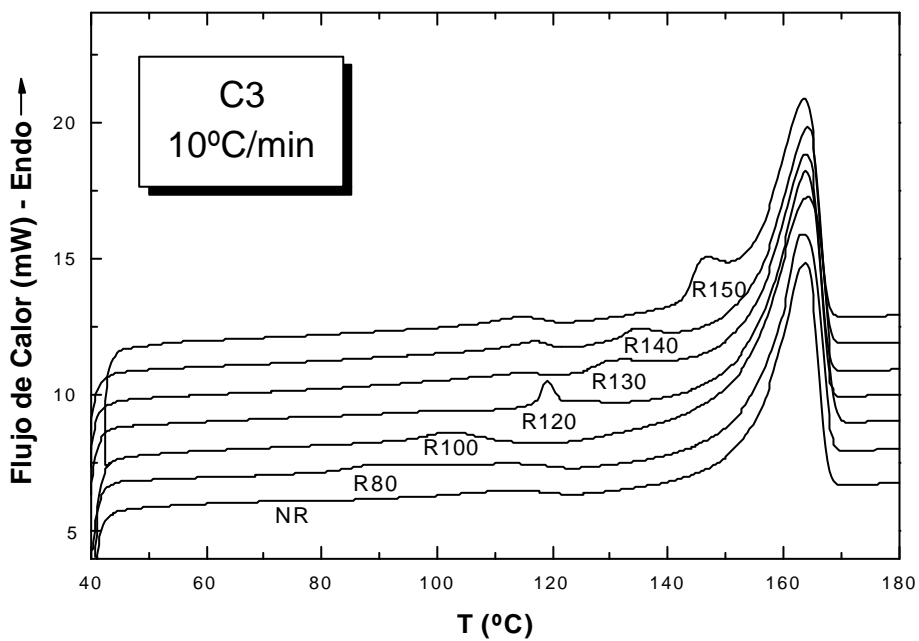


Fig. 5.6. Curvas de calentamiento de DSC para el copolímero C3 sometido a diferentes temperaturas de recocido.

En el caso del H0 (el más sencillo de interpretar, ya que en los copolímeros se añade la presencia de las señales correspondientes al etileno), representado en la Fig. 5.4, observamos que, antes de la endoterma principal de fusión (T_m), existe un pequeño pico endotérmico (T_m^{sm}). El valor de T_m^{sm} varía gradualmente con la temperatura de recocido, mientras que el pico de fusión principal aparece siempre a $T_m = 163$ °C, independientemente de la historia térmica de la muestra.

El pre-pico de fusión (T_m^{sm}) está situado a una temperatura alrededor de T_R (ver Tabla 5.3) indicando que existe una fuerte relación entre estas dos temperaturas. Para la muestra no-recocida (NR), este pico es más ancho y aparece hacia los 60 °C, mientras que a medida que T_R aumenta, éste sigue una tendencia similar a la de T_R . Muy probablemente, este hecho va ligado a un incremento del espesor de cristal [141].

Tal y como ya han afirmado numerosos investigadores [127, 129, 131, 141-144], esta endoterma revela la presencia de una fase esméctica metaestable (sm-PP), cuyas características se describen en la sección 3.1.2.1). Este consumo energético se ha atribuido a la fusión de pequeños cristales monoclinicos, que se habían formado previamente durante el proceso de templado original.

En los trabajos citados, se concluye que, para las muestras recocidas, el valor de T_m^{sm} depende básicamente de la temperatura del proceso de recocido, aunque también de su duración. En general, se ha visto que el máximo efecto del recocido se alcanza a partir de 1 h de tratamiento térmico. Por esta razón, este fue el tiempo de recocido (1 h) que se seleccionó para el presente trabajo después de distintos experimentos exploratorios que confirmaron este hecho, y que se resumen en la Fig. 5.7. En esta figura, se muestra como el efecto de esta transformación de fase sobre las propiedades de tracción se alcanza en menos de 30 min para el H0 (se analiza con más detalle esta cuestión en la sección 5.2.4).

Tabla 5.3. Influencia del recocido sobre las propiedades microestructurales y mecánicas del material H0.

T_R (°C)	T_m^{sm} (°C)	X_c	L (Å)	S_{max} (MPa)	E (MPa)
NR	60.5	0.36	24.7	20.32	1015
80	89.2	0.39	24.7	21.83	1039
100	98.5	0.43	92.3	24.66	1223
120	123.3	0.55	119.2	28.26	1565
130	130.3	0.58	119.2	29.46	1602
140	134.3	0.62	136.2	30.54	1644
150	147.9	0.65	159.9	33.36	1854

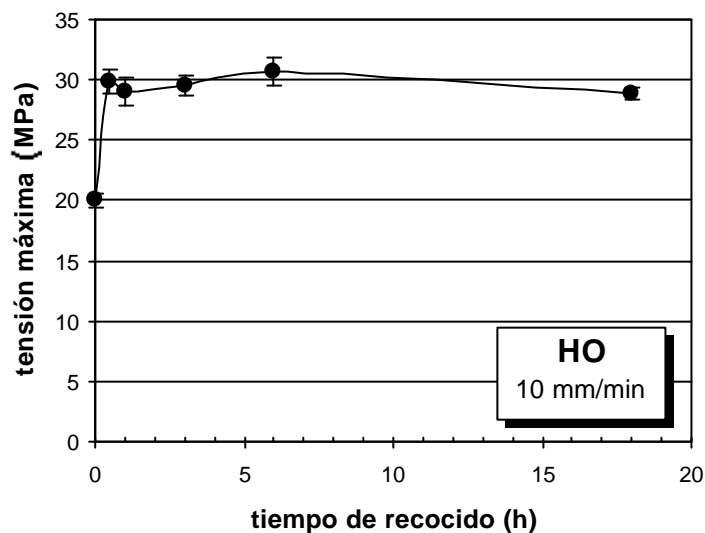


Fig. 5.7. Evolución de la tensión máxima a tracción de films de H0 en función del tiempo de recocido ($T_R = 120$ °C).

Después de la primera endoterma, aparece un valle que corresponde a un proceso exotérmico. Esta exoterma muestra la existencia de un fenómeno de recristalización en una forma más estable de PP de los cristales que previamente se habían fundido hacia T_m^{sm} . Si se observa la diferencia entre el tamaño del valle exotérmico y del pico endotérmico de fusión (T_m), esta explicación puede parecer ilógica. No obstante, la diferencia entre el área de los picos de recristalización y de fusión de los cristales monoclinicos a T_m llevó a Alberola *et al.* [145] a concluir que las microcristalitas menos estables van fundiendo progresivamente mientras que, casi simultáneamente, nuevos cristales van formándose, cada vez más estables y de mayor tamaño. De esta forma se compensa la energía disipada en los procesos endotérmico de

fusión y exotérmico de reordenación, y se explica que los picos correspondientes no presenten la misma área.

Análogamente, los copolímeros C1 y C3 presentan los picos correspondientes a la fase *sm*-PP, también a una $T_m^{sm} \approx T_R$ (Fig. 5.5 y 5.6). A la señal endotérmica de esta transición se le añade la presencia del pico de fusión de las cristalitas formadas por secuencias de etileno a una temperatura de 115-120 °C, que es la temperatura de fusión habitual del PE. Este pico es más visible para el C3 que para el C1, al contener aproximadamente el doble de etileno. Merece una especial atención la muestra C3R120, en la que se han solapado las señales de fusión del etileno y de la fase *sm*-PP, dando lugar a la presencia de un pico especialmente destacado en el diagrama de fusión.

Teniendo en cuenta estos resultados, se considera oportuno tomar T_m^{sm} como un valor indicativo simple y bastante fiable de la perfección cristalina del material, y que, en gran medida, está relacionada con el tamaño de cristal y la cristalinidad [141].

5.1.4.2 Transformación de fase inducida por deformación plástica

Basándonos en un trabajo reciente [131], se ha observado que la transición *sm*-PP \rightarrow α -PP no sólo tiene lugar por activación energética a nivel molecular mediante un proceso de recocido, sino que también se puede inducir por deformación plástica. También es interesante resaltar que, en un reciente trabajo, Karger-Kocsis [58] sugirió que un cambio de fase de un estado de menor a mayor densidad, si ocurría durante el proceso de deformación de un material, podía ser responsable de un incremento de tenacidad, dando lugar al fenómeno conocido por *Phase Transformation Toughening* (PTT). En el caso estudiado por este autor, la transición ocurría por deformación de un estado hexagonal (β -PP), y menos denso, a un estado monoclinico (α -PP) de mayor densidad y, efectivamente, se detectó un incremento muy notable del término de disipación de energía plástica (bW_p) en ensayos de fractura EWF.

En el caso del presente trabajo, también existe una transformación de una fase menos densa (*sm*-PP) a un estado más compacto (α -PP), y por lo tanto parece lógico plantearse si también puede tener lugar un fenómeno de PTT.

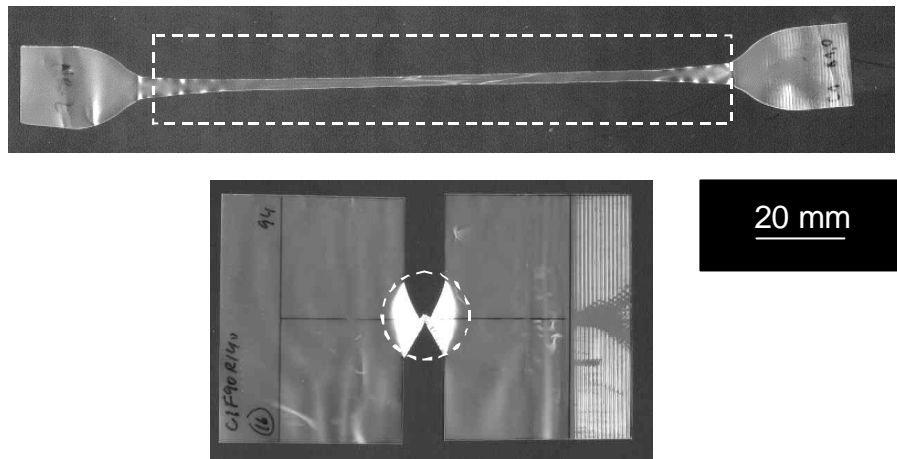


Fig. 5.8. Probetas de tracción y de fractura (DDENT) después de ser ensayadas. Las muestras de DSC fueron tomadas en las regiones deformadas que se indican.

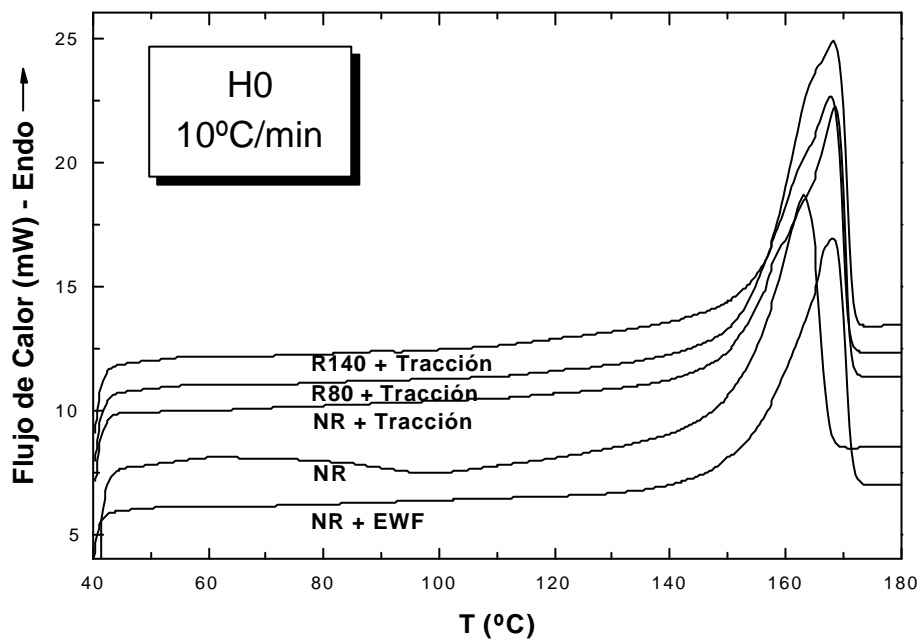


Fig. 5.9. Curvas de calentamiento de DSC del H0 para diferentes muestras con condiciones de recocido y de deformación indicadas, tomadas de las regiones señaladas en la Fig. 5.8

Se tomaron muestras del material H0 de las partes deformadas de las probetas de tracción y de fractura indicadas en la Fig. 5.8, algunas de las cuales habían sido sometidas a recocido previamente. La parte deformada de las probetas de tracción llegó a un nivel de deformación (ϵ) de aproximadamente 300 % (los ensayos fueron interrumpidos antes de la

fractura). La zona deformada de las probetas de EWF después de fractura alcanzó aproximadamente este mismo nivel de deformación. Sin embargo, para las probetas de EWF esta es una primera estimación del valor de deformación, debido a que ésta no es homogénea en la región deformada.

En la Fig. 5.9 se observa como en el termograma de DSC, tanto de probetas de tracción como de fractura, no se presenta la señal correspondiente a la fase *sm*-PP. Como puede verse, las curvas son muy similares para ambos tipos de probetas, hayan sido sometidas o no a un recocido previo. Tal como postulan Seguela *et al.* [131], esto indica que, en la escala de la plasticidad microscópica, el trabajo mecánico llevado a cabo por las tensión aplicada reduce la barrera termodinámica entre los cristales metaestables (*sm*-PP) y estables (α -PP). Así, se favorece que las cadenas encuentren un estado de menor energía potencial durante el proceso de deformación. Además, a grandes deformaciones se induce una fuerte orientación molecular que mejora la cinética de reordenación molecular en una forma más densa y estable.

Asimismo, se observa que, por deformación, se produce un incremento de T_m en unos 5-6 °C, lo que sugiere que se induce un perfeccionamiento más importante de los cristales *sm*-PP que por recocido, debido probablemente a la presencia de orientación molecular que favorece el reordenación y empaquetamiento de las cadenas.

5.1.4.3 Influencia del proceso de transformación

Es interesante estudiar por DSC el comportamiento térmico del material EX, que, como se ha presentado en el Capítulo 3, fue obtenido en forma de diferentes espesores mediante 2 métodos de transformación distintos: extrusión plana (espesores delgados) y compresión (espesores más gruesos). Así, los registros de DSC (Fig. 5.10) revelan que su microestructura es claramente distinta. Para los films delgados, se detectó la presencia de la fase *sm*-PP, mientras que para los más gruesos (obtenidos por compresión), el estado cristalino es α -PP. La razón de ello es relativamente simple: en el primer caso, el enfriamiento brusco es responsable de un proceso de temple, que fija las cadenas en una forma metaestable, mientras que, en el segundo, el enfriamiento es mucho más lento y permite una cristalización en condiciones próximas al equilibrio, obteniéndose una fase ordenada del tipo monoclinica.

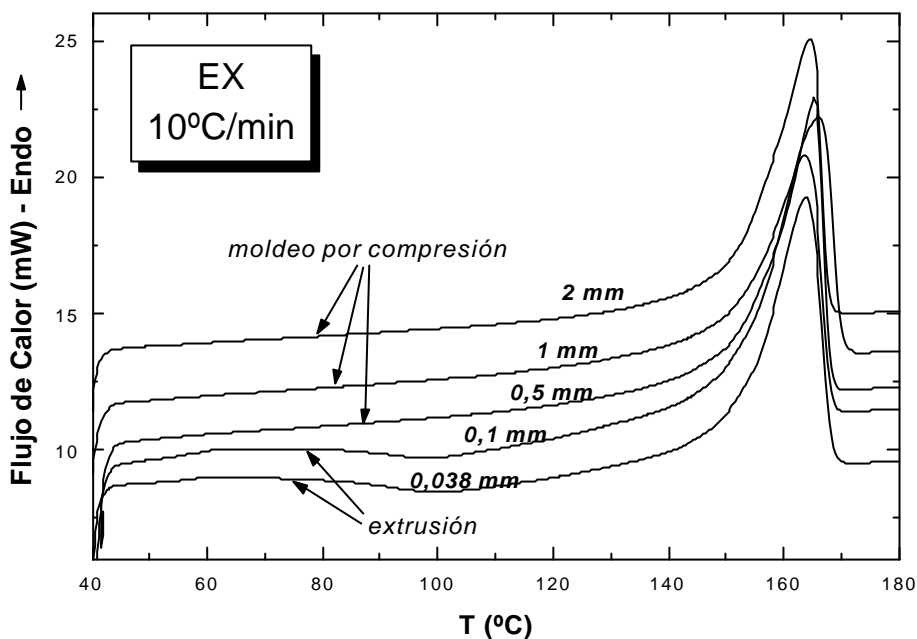


Fig. 5.10. Curvas de fusión de DSC del EX para muestras con diferentes espesores de film (38 y 100 μm) y plancha (0,5, 1 y 2 mm).

5.1.5 Estructura cristalina

La medición de la cristalinidad de las muestras se llevó a cabo únicamente a partir de los resultados obtenidos a partir de los difractogramas de WAXS, ya que a partir de los datos de DSC no fue posible. La razón de ello es que en el mismo proceso de calentamiento inherente al registro de datos de DSC se produce la transformación de la fase sm-PP, modificándose la entalpía de fusión (pico endotérmico principal) que ya no hace referencia a la muestra en su estado original sino a la estructura resultante de la transformación. Además, la posibilidad de usar las áreas de los picos endotérmicos y exotérmicos previos como fusión y recristalización de la fase esméctica, se ve impedida por la dificultad al escoger una línea base coherente.

Los espectros de WAXS se muestran en la Fig. 5.11, y corroboran los resultados de DSC, al observarse una clara evolución de la fase sm-PP hacia la α -PP a medida que aumenta T_R . La estructura sm-PP (muestras NR y R80) se caracteriza por un pico muy ancho centrado en 15° , mientras que la

α -PP (que empieza a aparecer hacia $T_R = 100$ °C) da, entre otros, un pico muy intenso en $2q = 14^\circ$. Entre los casos extremos, se aprecia una serie de difractogramas intermedios que revelan la naturaleza gradual de la transición con la temperatura. Los valores del tamaño de cristal (L) y de la cristalinidad (X_c) calculados se muestran en la Tabla 5.3 en la que se observa un claro incremento de ambos parámetros con la T_R , particularmente a $T_R > 80$ °C.

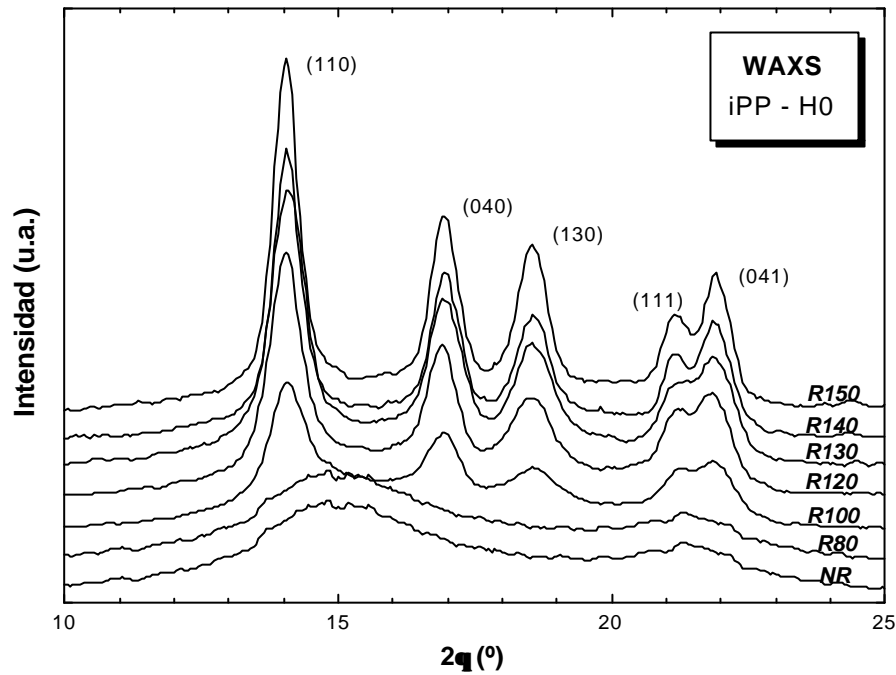


Fig. 5.11. Registros de WAXS para los films de H0 con diferentes condiciones de recocido. Se indican los planos cristalinos relativos a los picos visibles.

5.1.6 Conclusión

Se ha determinado el contenido de etileno de los EPBC, que es de 5.5, 7.4 y 12% de etileno (en peso) para los copolímeros C1, C2 y C3 respectivamente.

A partir de los datos de DMA, se ha podido observar que el homopolímero presenta una transición alrededor de 15 °C; en los EPBC aparece además un pico alrededor de -40 °C. Ambas señales corresponden a la transición vítrea de las fases propilénicas y etilénicas respectivamente.

En relación con el efecto del recocido sobre las propiedades morfológicas de los films de iPP y EPBC, se observa, mediante las técnicas de DSC, WAXS y DMA, que la microestructura cristalina es muy sensible a la temperatura y al

tiempo de recocido. Se ha detectado que la ordenación de los cristales varía de forma gradual con la T_R , siendo del tipo esméctica inicialmente (como consecuencia del rápido enfriamiento asociado al proceso de transformación), y convirtiéndose progresivamente en monoclinica cuando la T_R supera los 80 °C. Paralelamente, se ha observado en los materiales estudiados que la deformación plástica también puede producir una transformación cristalina de la fase esméctica, que se convierte en fase monoclinica.

Se ha observado que existe una clara diferencia de estructura cristalina entre los materiales que han sido obtenidos por distintos procesos de transformación. En el caso de los films (extrusión plana), la estructura cristalina es del tipo esméctica, mientras que en el caso de las placas, ésta es del tipo monoclinica.

5.2 VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos mediante ensayos de tracción de los materiales que se han investigado. Se ha estudiado su comportamiento enfatizando en el efecto de distintas variables, tanto relativas al ensayo (velocidad de sollicitación, espesor de probeta, temperatura de ensayo), como relativas al material (composición química, recocido previo, orientación molecular).

5.2.1 Composición (contenido de etileno)

Es evidente que el contenido de etileno es una variable clave en cuanto a las propiedades tensiles de los films estudiados. En la Fig. 5.12 pueden observarse los valores de los parámetros de tracción estudiados (módulo de Young, tensión y alargamiento a la cedencia), medidos a la velocidad de 10 mm/min, para los materiales H0, C1, C2 y C3, bajo dos condiciones distintas de acondicionamiento térmico: sin recocer (NR), y recocidos 1 h a 120 °C (R120).

Se observa que, en condiciones NR, las diferencias entre los distintos materiales son menores que en condiciones R120, para las que se aprecia claramente que un incremento del C_{Et} produce una disminución tanto del módulo de elasticidad como de la tensión de cedencia. Por otro lado, la deformación en el punto de cedencia únicamente tiende a disminuir con el C_{Et} en condiciones R120, mientras que es independiente del C_{Et} para las muestras NR.

El efecto del recocido se discute más ampliamente en la sección 5.2.4, por lo que, en esta sección, únicamente se concluye que la influencia del C_{Et} es importante en cuanto a las propiedades de tracción, produciendo una clara disminución de la rigidez del material a medida que este aumenta.

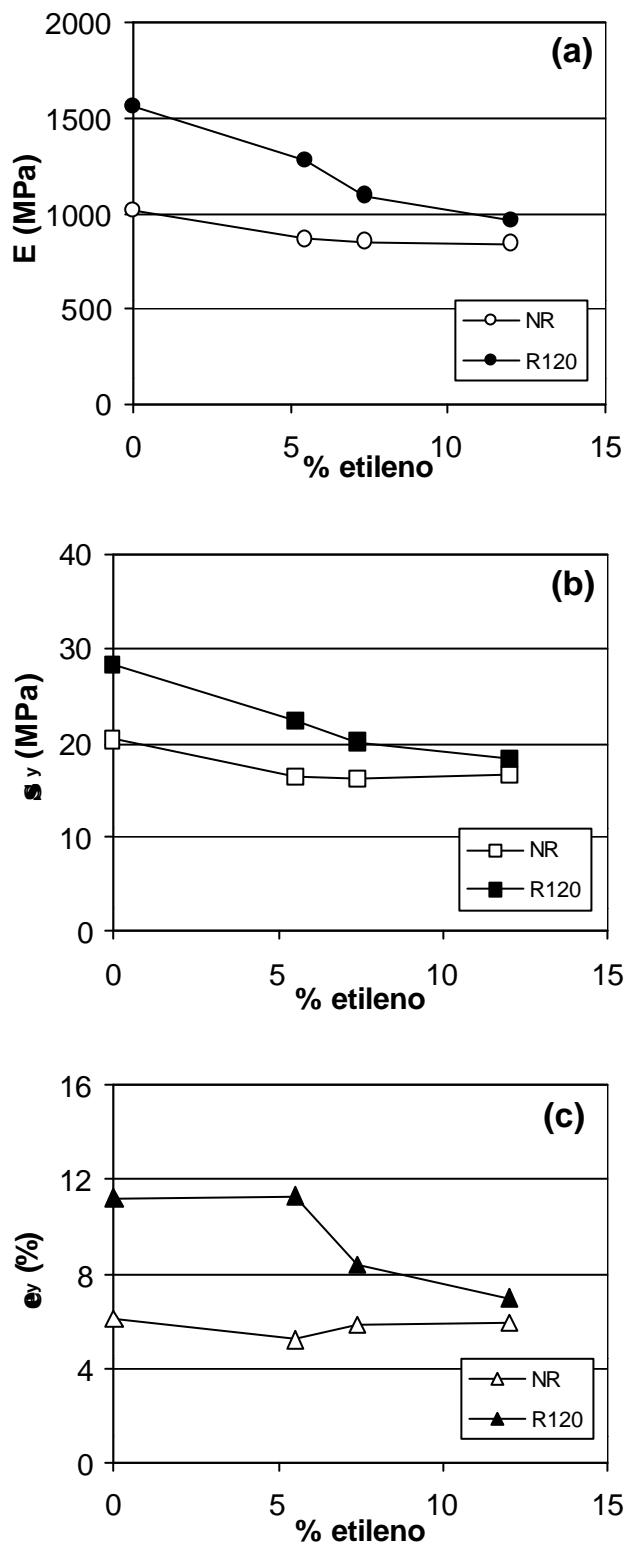


Fig. 5.12. Evolución de distintos parámetros de tracción en función del C_{Et} de materiales H0, C1, C2 y C3: (a) E; (b) σ_y ; (c) ϵ_y (los símbolos llenos y vacíos hacen referencia a muestras recocidas 1 h a 120 °C, y no-recocidas, respectivamente).

5.2.2 Velocidad de ensayo en el rango de velocidades estáticas

El estudio de la influencia de la velocidad de ensayo se ha llevado a cabo con el material EX, aunque se considera que las conclusiones de este apartado son fácilmente extrapolables al resto de materiales estudiados.

El iPP EX mostró el comportamiento viscoelástico típico de los materiales poliméricos, presentando una variación de E y de s_y con la velocidad como se muestra en la Tabla 5.4. Se observa que la rigidez del material y su resistencia mecánica aumentan claramente a medida que se incrementa la velocidad de ensayo. Asimismo, la deformación a la cedencia tiende a disminuir con un incremento de la velocidad de ensayo.

Tabla 5.4. Dependencia de las propiedades de tracción con la velocidad para el homopolímero EX.

v (mm/min)	E (MPa)	s_y (MPa)	e_y (%)
2	616	19,98	9,28
20	689	23,92	7,69
100	700	27,25	7,87

5.2.3 Espesor de probeta

5.2.3.1 Material EX

En la Tabla 5.5 se puede observar la dependencia de las propiedades de tracción con el espesor de probeta para el material EX. Como ya ha sido descrito en la sección 5.1.4, los films y las planchas de este material tienen una estructura cristalina diferente, de tipo sm-PP y α -PP respectivamente. Este hecho se refleja en gran medida en las propiedades tensiles, ya que puede observarse que el método de preparación tiene una influencia mucho mayor que el espesor en sí mismo, al apreciarse un salto muy importante de los valores de E y s_y al pasar de 100 μm (extrusión) a 500 μm (compresión), mientras que entre un mismo tipo de método de obtención los valores son mucho más parecidos.

Tabla 5.5. Dependencia de las propiedades de tracción con el espesor para el homopolímero EX.

<i>t</i> (mm)	<i>método obtención</i>	<i>E</i> (MPa)	<i>s_y</i> (MPa)
38	extrusión plana	611	17,91
100	extrusión plana	616	19,98
500	moldeo compresión	949	27,05
1000	moldeo compresión	939	27,83

5.2.3.2 Materiales H0, C1, C2 y C3

El efecto del espesor de probeta fue diferente para los materiales H0, C1, C2 y C3, en el rango estudiado (claramente inferior que el rango para el material EX). Así, se observa en la Tabla 5.6 que a medida que aumenta el espesor, la tensión de cedencia disminuye. También se puede comprobar que la tensión a la cedencia disminuye a medida que aumenta el C_{Et} , en concordancia con los datos del fabricante (Tabla 3.2).

Tabla 5.6. Resumen de los resultados de tracción (únicamente se muestra la tensión de cedencia) para los materiales H0, C1, C2 y C3 con los tres espesores estudiados.

<i>Material</i>	<i>40 mm</i>	<i>90 mm</i>	<i>200 mm</i>
	<i>s_y</i> (MPa)	<i>s_y</i> (MPa)	<i>s_y</i> (MPa)
<i>H0</i>	32,19	28,26	23,83
<i>C1</i>	26,49	22,42	20,76
<i>C2</i>	-	20,00	20,41
<i>C3</i>	-	18,41	-

5.2.4 Recocido

El efecto del recocido sobre las propiedades de tracción fue estudiado en los materiales H0, C1 y C3, variando la temperatura de recocido entre 80 y 150 °C. En este caso los ensayos se realizaron a una velocidad de 10 mm/min en vez de 2 mm/min, a diferencia del resto de ensayos de tracción en los que se estudiaban otras variables, a fin de reducir el tiempo de ensayo debido al gran número de muestras a estudiar.

Se realizó un estudio preliminar en el que se aplicaron tiempos de recocido entre 30 min y 18 h, a una temperatura de 120 °C, y se determinó que el tiempo de 1 h era suficiente para garantizar un efecto completo de las variaciones de las propiedades mecánicas debido a que las transiciones microestructurales tenían tiempo suficiente para llevarse a cabo (ver Fig. 5.7). Además, y como ya ha sido comentado previamente, los resultados presentados en la literatura van en la misma dirección, afirmando que la transición ocurre en un tiempo muy corto (siempre menos de una hora) [127, 130, 131].

La Fig. 5.13 ilustra la influencia del recocido sobre las curvas tensión-deformación de los films de H0. Aunque no se muestran las figuras para los copolímeros, se observaron variaciones similares, como puede deducirse de los valores presentados en la Tabla 5.7. En esta tabla puede observarse como los parámetros mecánicos de módulo y tensión de cedencia aumentan sensiblemente con un incremento de T_R en el rango 80-150 °C. Este resultado está, sin lugar a dudas, íntimamente relacionado con la evolución de la fase sm-PP comentada en los apartados anteriores, ya que es sabido que una mejora en la perfección de los cristales, en su empaquetamiento y en su tamaño conlleva una mejora de las propiedades mecánicas de tracción [131, 142]. Básicamente, el menor valor de resistencia del material no-recocido se puede atribuir a una menor cohesión molecular de la fase sm-PP con respecto a la fase α -PP. Una prueba de la fuerte relación entre la modificación de la fase sm-PP y el incremento de los parámetros mecánicos se ha podido observar en la Tabla 5.3. (que se encuentra en la sección 5.1.4.1).

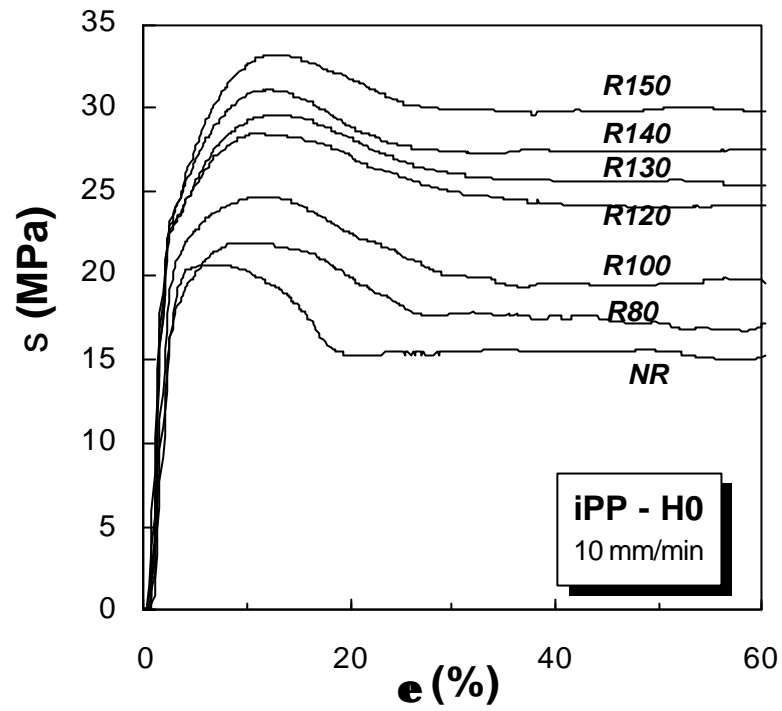


Fig. 5.13. Evolución de las curvas tensión-deformación para los films de H0 sometidos a procesos de recocido de 1 h a las temperaturas indicadas en la figura.

Tabla 5.7. Evolución de los parámetros de tracción y de T_m^{sm} con la temperatura de recocido para los materiales H0, C1 y C3.

	T_R (°C)	s_y (MPa)	e_y (%)	E (MPa)	T_m^{sm} (°C)
H0	NR	20,32	6,06	1015	60,5
	80	21,83	9,46	1039	89,2
	100	24,66	10,21	1223	98,5
	120	28,26	11,19	1565	123,3
	130	29,46	12,02	1602	130,3
	140	30,54	11,68	1644	134,3
	150	33,36	12,01	1854	147,9
	C1	NR	16,3	5,24	868
80		17,7	8,81	884	90,2
100		20,18	10,25	1101	99,5
120		22,42	11,3	1275	120,7
130		23,86	11,76	1362	130,3
140		24,89	12,68	1424	136,3
150		25,55	11,14	1484	146,2
C3		NR	16,59	5,96	844
	80	16,43	7,64	841	91,17
	100	17,53	7,63	885	102,1
	120	18,31	6,96	959	119,0
	130	18,19	6,83	933	129,8
	140	18,75	6,5	975	134,5
	150	18,95	5,29	1079	146,1

Asimismo, se han representado las relaciones entre el módulo de Young y la temperatura de fusión de la fase sm-PP, T_m^{sm} , para los tres materiales estudiados (Fig. 5.14), así como E y s_y en función de la cristalinidad para el H0 (Fig. 5.15). Por un lado, existe una relación altamente lineal entre los parámetros mecánicos y los propios del material, indicando que, efectivamente, la modificación de la fase sm-PP está íntimamente relacionada con la mejora de las propiedades mecánicas. Ello viene dado por una mejora en la perfección de los cristales, así como por un incremento de la cristalinidad. Por otro lado, se observa como los valores de E y s_y de los tres materiales son relativamente similares en el estado templado, mientras que, a medida que se perfecciona la estructura cristalina, las diferencias entre las propiedades tensiles de los diferentes materiales aumentan (ver también Fig. 5.12). Este resultado puede indicar que el rol de la fase etilénica es más importante en presencia de un estado monoclinico, y que pierde

importancia en el caso de un estado metaestable más imperfecto desde un punto de vista cristalino.

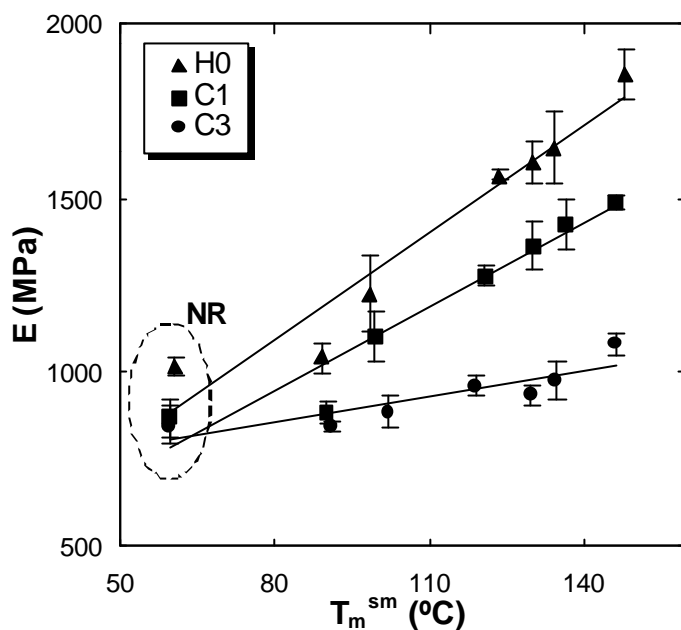


Fig. 5.14. Relación entre el módulo de Young y la Temperatura de fusión de la fase esméctica para los tres materiales estudiados.

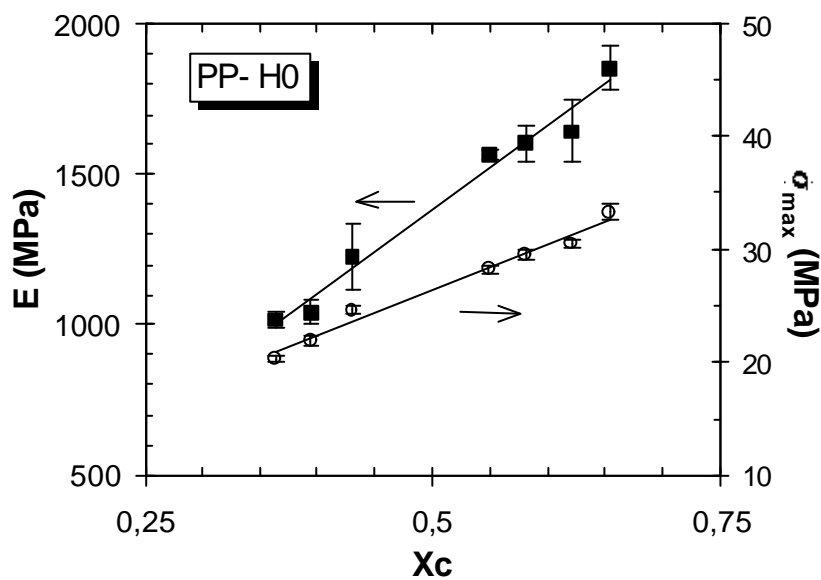


Fig. 5.15. Relación entre las propiedades mecánicas (E y σ_y) y la cristalinidad para el homopolímero H0.

5.2.5 Temperatura de ensayo

En la Fig. 5.16, se puede observar la variación de la tensión de cedencia de probetas de tracción de films de los distintos materiales con la temperatura de ensayo (las probetas fueron recocidas 1h a 120 °C previamente). Se puede notar una clara tendencia a la reducción de la resistencia máxima a medida que aumenta la temperatura, relacionada sin duda con una mayor movilidad molecular a mayor T . El módulo de Young sigue una tendencia muy similar. Si bien se suele considerar que las propiedades de tracción se rigen básicamente por la fase cristalina a $T > T_g$, y por la fase amorfa a $T < T_g$ [146], y por lo tanto sería de esperar una posible transición de comportamiento alrededor de T_g , no se observa ningún cambio brusco alrededor de la T_g del PP.

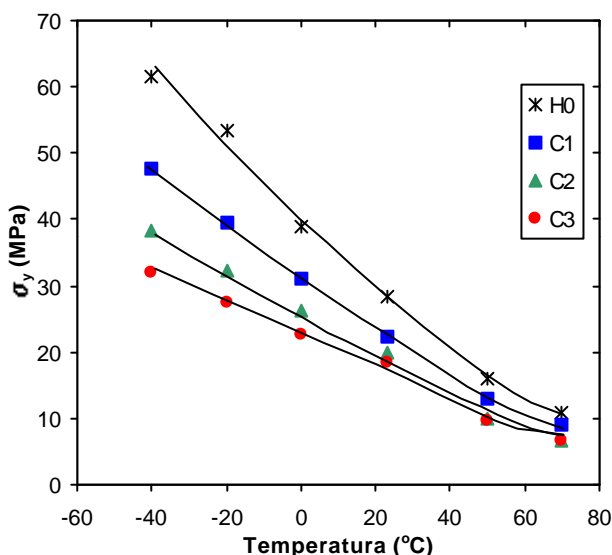


Fig. 5.16. Evolución de la tensión de cedencia de los materiales estudiados en función de la temperatura de ensayo.

5.2.6 Orientación molecular

Con la intención de investigar en los films disponibles el grado de anisotropía debido a la orientación molecular, se procedió a la realización de ensayos de tracción en las dos direcciones principales (MD y TD) con los materiales EX, H0 y C3 (se consideró *a priori* que los copolímeros C1 y C2 tendrían condiciones de anisotropía similares, al tener el mismo proceso de transformación que el H0 y el C3).

En la Tabla 5.8, se listan los valores de tensión de cedencia obtenidos para los diferentes materiales, orientaciones y espesores. Se observa que, si bien no hay ninguna orientación predominante para el material EX, los materiales H0 y C3 presentan un cierto grado de orientación preferencial en la dirección MD. Se puede observar que, para un mayor C_{Et} , la tendencia a la orientación es mayor. En cuanto al espesor, no parece afectar directamente, aunque sí se observa que el efecto del recocido, que hace aumentar la orientación, es mayor para los films más delgados (de 38 μm). Entre los materiales recocidos, que son los que presentan mayor grado de orientación, las diferencias de los valores de tracción entre las direcciones MD y TD son, como máximo, de un 21,6%, pero en la mayoría de los casos están alrededor del 10-15%.

Los materiales que se estudian con más profundidad en las secciones posteriores mediante la técnica EWF son los materiales H0, C1, C2 y C3, con 90 μm de espesor y recocidos a 120 °C. Para estas condiciones, el material H0 presenta una diferencia de s_y según la orientación de alrededor del 4%, mientras que para el C3 es del 13%. Es de suponer que para los copolímeros C1 y C2, el grado de orientación estará entre el presentado para los materiales H0 y C3, al tener C_{Et} intermedio. Dada la poca orientación existente en estos films, no se ha considerado el efecto de la orientación en el estudio de las propiedades de fractura, habiéndose estudiado estos materiales únicamente con probetas ensayadas en la dirección TD.

Tabla 5.8. Tensión de cedencia de los materiales EX, H0 y C3 según la orientación de la probeta bajo distintas condiciones de recocido y espesor de film.

Material	v (mm/min)	t (mm)	Orientación	s_y (MPa)	Recocido
EX	2	100	MD	19,98	NR
			TD	20,32	
H0	10	38	MD	20,78	NR
			TD	20,29	
		90	MD	20,02	
			TD	18,38	
		200	MD	19,80	R120
			TD	19,53	
38	MD	34,35			
	TD	30,46			
90	MD	30,70			
	TD	29,42			
200	MD	29,68			
	TD	29,75			
C3	10	38	MD	13,27	NR
			TD	11,05	
		90	MD	17,33	
			TD	15,0	
		200	MD	17,88	R120
			TD	15,67	
38	MD	19,46			
	TD	16,01			
90	MD	20,05			
	TD	17,72			
200	MD	18,12			
	TD	16,41			

5.2.7 Conclusión

Se ha observado que distintas variables pueden tener un efecto similar sobre las propiedades de tracción. El aumento de la rigidez y de la resistencia a tracción puede ser consecuencia de un proceso de recocido de los films, de un incremento de la velocidad de ensayo, o de la disminución de la T de ensayo.

La influencia del espesor sobre las propiedades de tracción depende del material. Mientras que para el material EX se detecta un aumento de la rigidez y de la resistencia con el espesor, la tendencia se invierte para el resto de materiales estudiados. Se observa que existe una fuerte dependencia con el método de fabricación, que se atribuye a la diferente morfología resultante.

El material EX no está orientado, si bien los materiales H0 y C3 sí lo están ligeramente en la dirección MD.

5.3 ESTUDIO PRELIMINAR DE LA TÉCNICA EWF

En el contexto en que se inició este trabajo, se observó que si bien la técnica EWF era emergente y varios grupos la estaban tratando de aplicar a polímeros, todavía quedaban ciertas incertidumbres sobre el método y por lo tanto existía la necesidad de realizar un trabajo previo de análisis.

Uno de los objetivos planteados en este estudio fue el de establecer las condiciones óptimas para la aplicación del método EWF en films poliméricos. Para ello, se realizaron una serie de estudios que hemos llamado *preliminares* con la finalidad de determinar estas condiciones óptimas de ensayo, entre los cuales se han investigado efectos tan distintos como pueden ser las dimensiones ideales de probeta y la velocidad de ensayo (Tabla 5.9), así como también aspectos que hacen referencia al tratamiento de los resultados obtenidos por EWF, como son la posibilidad de separar las contribuciones de iniciación y propagación en la fractura, o la determinación del trabajo plástico específico de fractura (w_p). Asimismo, se investigó la posibilidad de aplicar el método EWF en ensayos de desgarro (modo III de fractura).

Tabla 5.9. Combinación de dimensiones de probeta (excluyendo el espesor) y velocidades de ensayo estudiadas (material EX) (t es el espesor, Z la longitud entre mordazas, W la anchura).

t (mm)	Z (mm)	W (mm)	v (mm/min)		
100	60	60	2		
			20		
			100		
	20 40 50 60 80 100 120 150	60	60	20	
				30	20
				45	20

5.3.1 Comportamiento de fractura de probetas DDENT

En la Fig. 5.17, se representan los diferentes tipos de curvas registradas con probetas de doble entalla de los materiales estudiados, y también la curva obtenida con un LDPE. Este último, se podría considerar de forma muy simplificada como el caso extremo de un EPBC con 100% de etileno. En la mayoría de casos que se han estudiado, la propagación de la grieta ocurre pasada la carga máxima y, aunque el momento exacto de su inicio puede variar en función de la longitud de ligamento para una misma serie, es posible afirmar que ha habido cedencia del ligamento previa a la propagación por haber superado el valor máximo de carga. En los homopolímeros (EX, H0), la cedencia conlleva fenómenos de estricción localizada, mientras que en los copolímeros (C1, C2, C3) se produce el fenómeno del emblanquecimiento por tensión, sin estricción localizada. De esta forma, tanto gracias a la estricción como al emblanquecimiento resulta sencillo distinguir el momento en que ha ocurrido la cedencia.

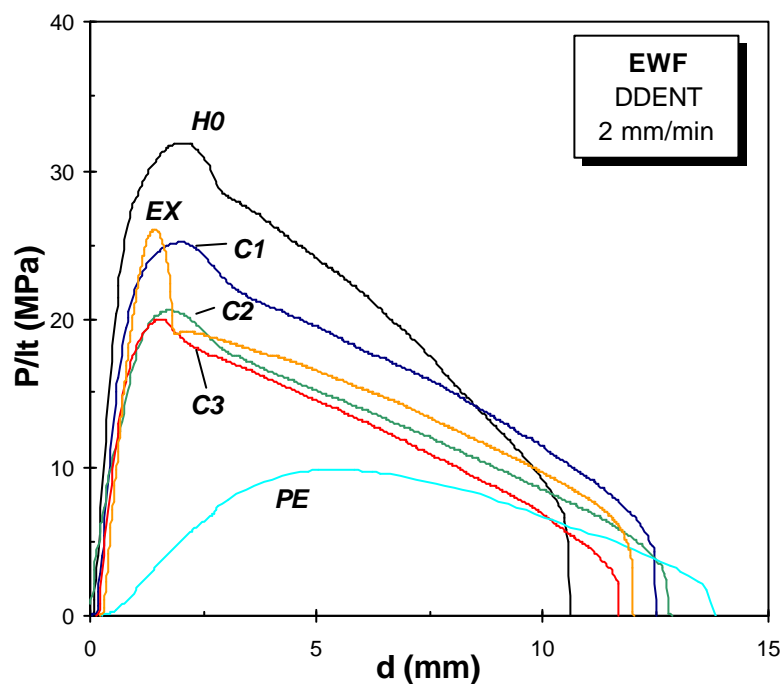


Fig. 5.17. Aspecto de las curvas carga-desplazamiento registradas en probetas DDENT de distintos materiales estudiados. Se ha incluido una curva correspondiente a polietileno como el caso extremo de $C_{Et} = 100\%$. Nota: todos los materiales han sido recocidos a 120 °C (1 h), excepto el EX y el PE.

El requisito que, según la teoría EWF [2], exige cedencia completa del ligamento antes del inicio de la propagación, ha sido sujeto de controversias en diferentes intentos de aplicar la técnica a polímeros. Mientras en numerosos casos el requisito se cumplía y el método daba buenos resultados, en otros trabajos se ha demostrado que si bien el requisito no se satisfacía los resultados parecían igualmente válidos y no había razones claras para descartar su aplicación [53, 56, 71]. Es importante destacar que a todo ello se añade la dificultad para observar visualmente la cedencia, y por ejemplo Karger-Kocsis *et al.* [7, 61] han recurrido, con éxito, al uso de termografía infrarroja, si bien otras técnicas de microscopía óptica más sencillas (campo oscuro, luz polarizada, etc.) también pueden dar valiosa información. En el caso del PP y de los EPBC, ésta condición se cumple, y por lo tanto no hay duda que las hipótesis de partida son aplicables para estos materiales.

Tal y como puede verse en la Fig. 5.17, se observan dos casos extremos en el comportamiento a fractura, la del PP y la del PE. Los copolímeros EPBC presentan un comportamiento intermedio entre ambos. Por un lado, existe el caso en el que no se observa visualmente la cedencia y la curva tiene una forma sin cambios bruscos (PE). Por otro lado, para el PP homopolímero ocurre el caso de la cedencia con estricción donde, además, se produce una caída brusca en la curva carga-desplazamiento (EX, H0 en Fig. 5.17), que indica sin ambigüedad que la cedencia ha ocurrido. Este cambio es aún más marcado para el caso del iPP sin recocer que para el recocado (ver material EX y H0 respectivamente en la Fig. 5.17). En el caso del iPP sin recocer, el inicio de la propagación viene claramente indicado en la curva carga-desplazamiento por la caída brusca de carga.

En el caso del EX, se muestran en la Fig. 5.18-a las curvas obtenidas con probetas DDENT con distintas longitudes de ligamento. Se puede observar que su forma es prácticamente idéntica, resultado que indica que el proceso de fractura es independiente de l en el rango presentado. Esta similitud entre las curvas con distintas longitudes de ligamento es una garantía de que el estado de tensiones es el mismo para todas ellas [61].

El área de ligamento fue observada durante el ensayo mediante un microscopio adaptado a una cámara de video. En la Fig. 5.18-b, se presenta un esquema representativo de su evolución. Inicialmente, se produce una deformación elástica (**A**), seguida por la generación de dos zonas plásticas

lineales en ambos fondos de entalla que crecen en direcciones opuestas a medida que la carga aumenta, debido a la gran concentración de tensiones que se produce. Justo pasado el máximo de carga **(B)**, las dos zonas plásticas se encuentran, produciéndose la cedencia completa del ligamento y el inicio de la estricción que se forma en el interior de esta zona deformada. Este fenómeno, que se produce casi de forma instantánea, lleva asociada una caída de carga importante, hasta llegar a un mínimo relativo. En este punto **(C)**, las grietas empiezan a propagarse en direcciones opuestas a través de la zona del ligamento que previamente ya se ha deformado plásticamente **(D)**. A medida que éstas avanzan, se va estirando material hacia la zona de la punta de la grieta, con el consecuente crecimiento de la zona plástica (por el avance del límite de la estricción en la dirección de la tracción, ver Fig. 5.19), hasta que la probeta rompe finalmente **(E)**.

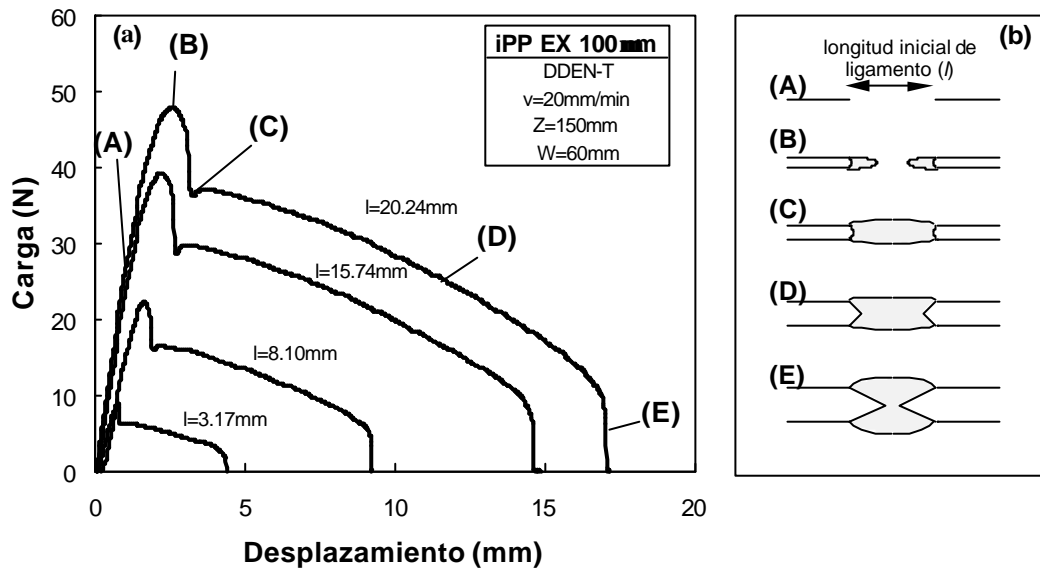


Fig. 5.18. (a) Curvas carga-desplazamiento obtenidas con probetas DDENT de 100 mm de espesor con diferentes longitudes de ligamento del material iPP EX. (b) Esquema de la evolución del área del ligamento durante el proceso de fractura.

En el caso del iPP recocido (ver material H0 en la Fig. 5.17), el fenómeno de cedencia y posterior propagación no es tan súbito y se produce en una fase un poco más larga. Sin embargo, existe también una inflexión en la curva que coincide con el inicio de la propagación de grieta.

En el caso de los copolímeros, se puede observar en la Fig. 5.17 (ver materiales C1, C2 y C3) que la curva es más suave comparada con el iPP, y no existe un punto tan claro sobre la curva que indique el inicio de la

propagación. De hecho, se ha observado que la propagación se inicia justo pasado el máximo, antes de la inflexión observada en la curva que en el iPP coincidía con el fin de la cedencia total del ligamento y el inicio de la propagación. En la sección 5.4.2.2 se discute más profundamente el proceso de formación de la zona plástica en los copolímeros, estudiado en un amplio rango de temperaturas de ensayo (de -40 hasta 70 °C). Sin embargo, es interesante destacar que, tal y como otros investigadores también han afirmado [7], la zona plástica se desarrolla durante todo el proceso de propagación y crece en la *vertical* del fondo de grieta, tal y como se ha esquematizado en la Fig. 5.19, y se puede ver en las micrografías que se incluyen en esta figura.

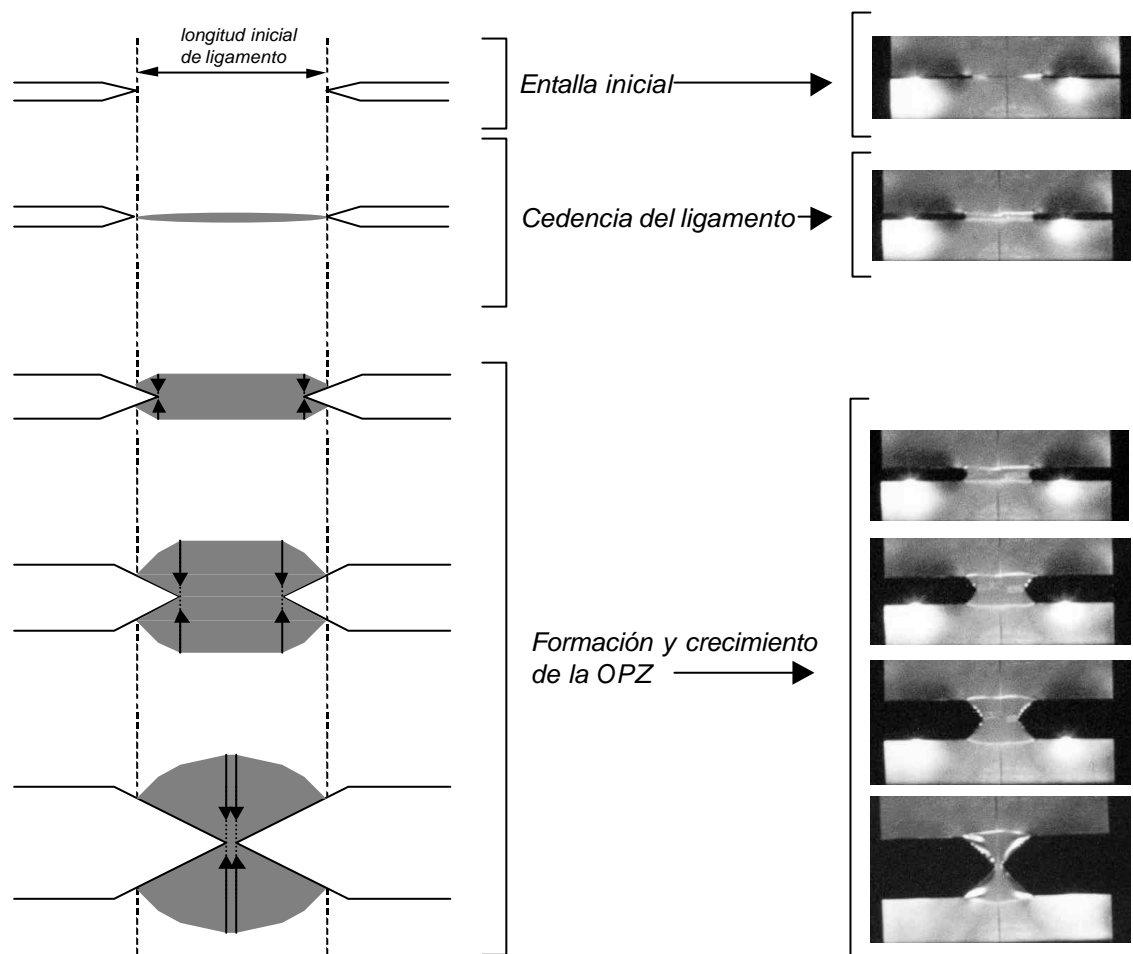


Fig. 5.19. Esquema de la formación de la zona plástica durante el proceso de fractura.

5.3.1.1 Estudio de la evolución de la zona plástica por termografía infrarroja

En la Fig. 5.20 se muestran las curvas carga-desplazamiento de probetas DDENT de los materiales H0, C1, C2 y C3. Con una cámara de infrarrojos se tomaron imágenes de la zona del ligamento de estas probetas durante el ensayo, en los instantes correspondientes a los puntos indicados en las curvas registradas, que se muestran en las Fig. 5.21, 5.22, 5.23 y 5.24. La distinta tonalidad de la imagen de IT refleja las diferentes temperaturas en la superficie de la probeta, indicadas en la escala en la parte superior de la imagen, así como en los valores tomados en 5 puntos concretos de la probeta.

Se puede observar que, en la zona plástica, se produce un aumento de temperatura muy bien definido para los copolímeros, mientras que no ocurre lo mismo para el homopolímero.

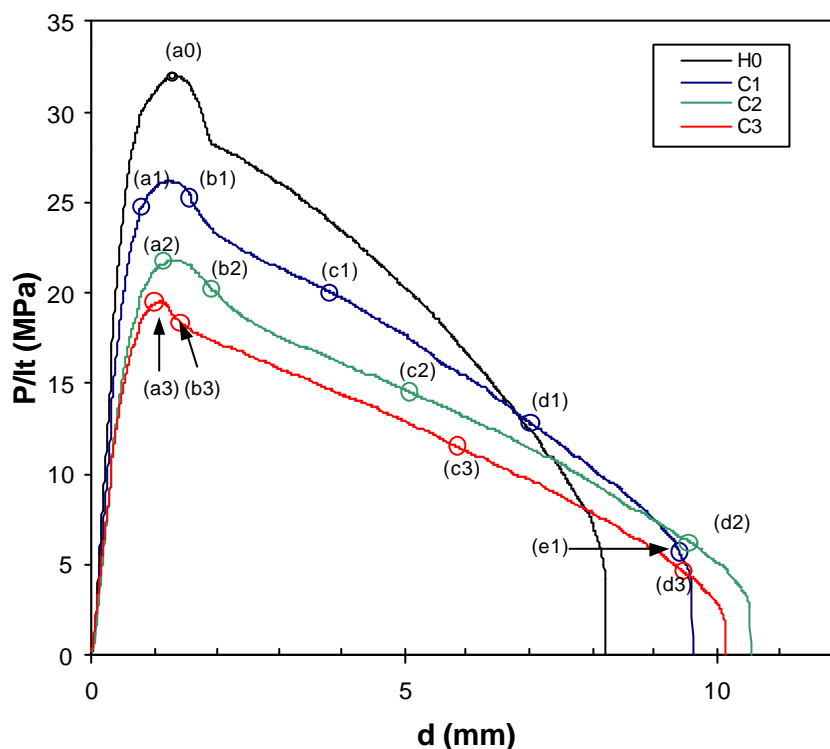


Fig. 5.20. Curvas registradas durante la fractura de probetas DDENT del H0 y de los EPBC, en las que se indican los puntos en los que se tomaron las imágenes de termografía infrarroja mostradas en las Figs. 5.21-5.24.

En el caso de los EPBC (Fig. 5.21-Fig. 5.23), en las zonas donde se produce la máxima deformación plástica, la temperatura se incrementa entre 1 y 1,5 °C respecto a la temperatura ambiente (la T_a se mide en el punto 5 en la mayoría de las imágenes), reflejando la pérdida de calor disipada por los fenómenos de movilidad molecular que la deformación lleva asociados. Mediante este contraste de imágenes, se puede observar la formación de la zona plástica, y determinar en qué puntos se involucra una mayor cantidad de energía en cada momento.

Por el contrario, el homopolímero no presenta este incremento de temperatura, y por lo tanto resulta imposible distinguir la zona plástica que se forma, tal y como se puede observar en la Fig. 5.24.

Una posible explicación de esta diferencia tan apreciable entre el homopolímero y los copolímeros reside en el distinto mecanismo de deformación que presentan. Aunque a este tema se dedica íntegramente la sección 5.4.3 (ver más adelante), se puede avanzar el hecho que los EPBC se deforman mediante un proceso de cavitación, que crea una gran cantidad de microvacíos en el material (Fig. 5.25). En cambio, el H0 no presenta este fenómeno, deformándose únicamente por cedencia por cizalladura. La existencia de estos huecos es esencial en cuanto a las imágenes registradas por IT, ya que son elementos que almacenan parte de la energía calorífica desprendida durante el proceso de transformación. En el caso de la inexistencia de estos vacíos, y debido esencialmente al espesor reducido de los films, la evacuación del calor –por transmisión– se realiza casi instantáneamente y por lo tanto no se aprecia ningún incremento térmico local.

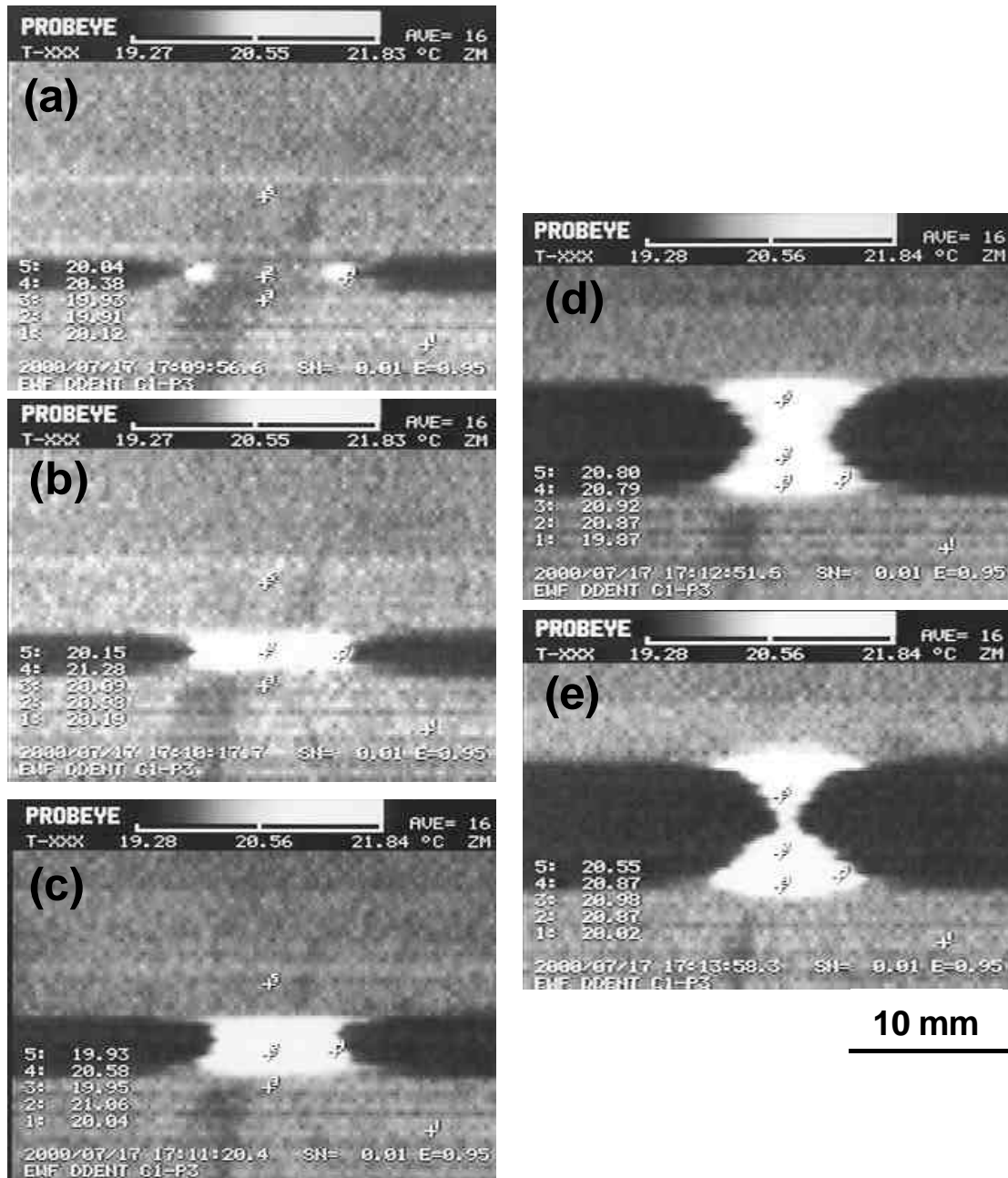


Fig. 5.21. Secuencia de imágenes tomadas con una cámara de infrarojos durante la fractura de una probeta DDENT del material C1 (las imágenes corresponden a los puntos señalados en la Fig. 5.20).

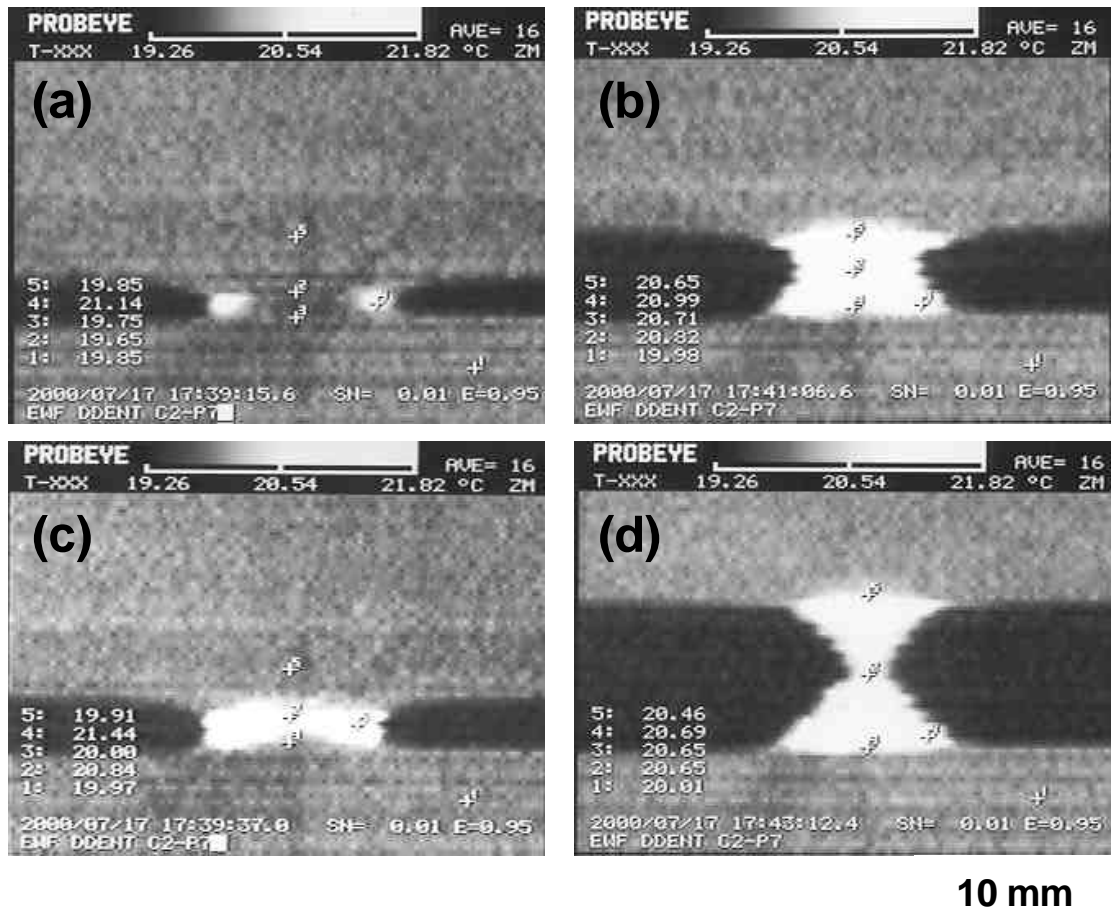
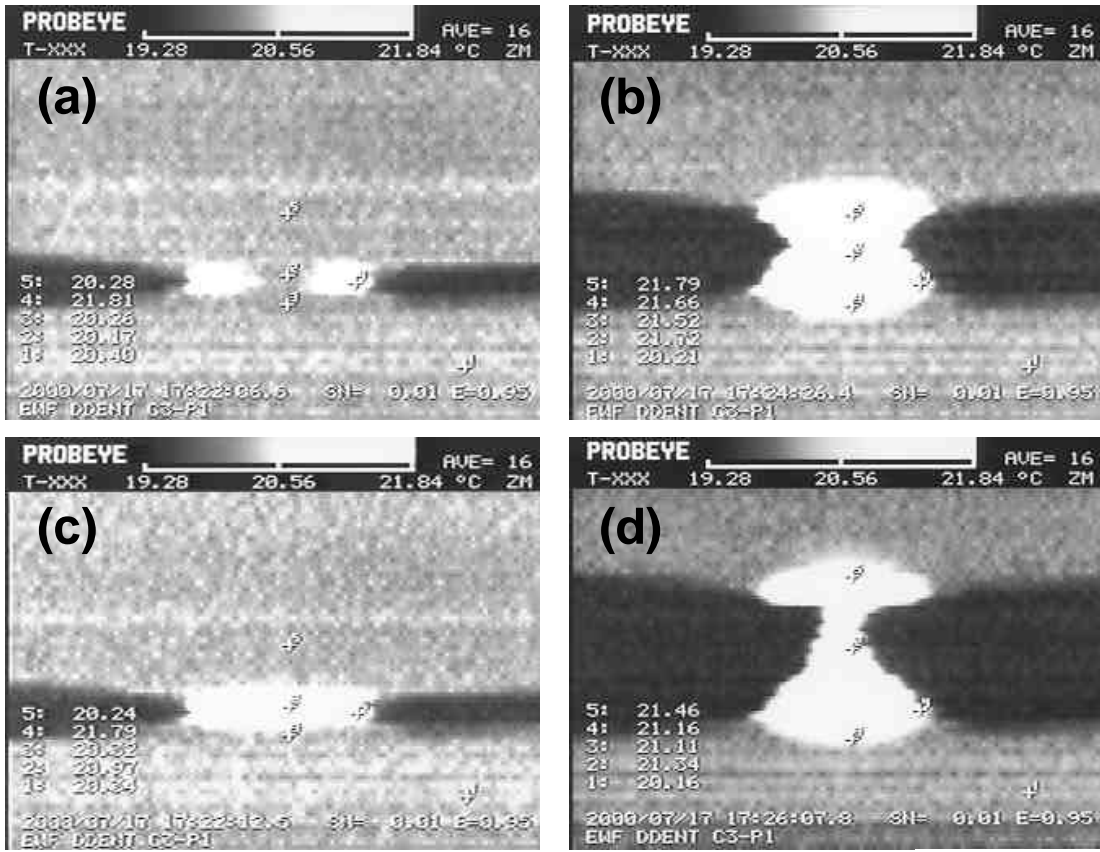


Fig. 5.22. Secuencia de imágenes tomadas con una cámara de infrarojos durante la fractura de una probeta DDENT del material C2 (las imágenes corresponden a los puntos señalados en la Fig. 5.20).



10 mm

Fig. 5.23. Secuencia de imágenes tomadas con una cámara de infrarojos durante la fractura de una probeta DDENT del material C3 (las imágenes corresponden a los puntos señalados en la Fig. 5.20).

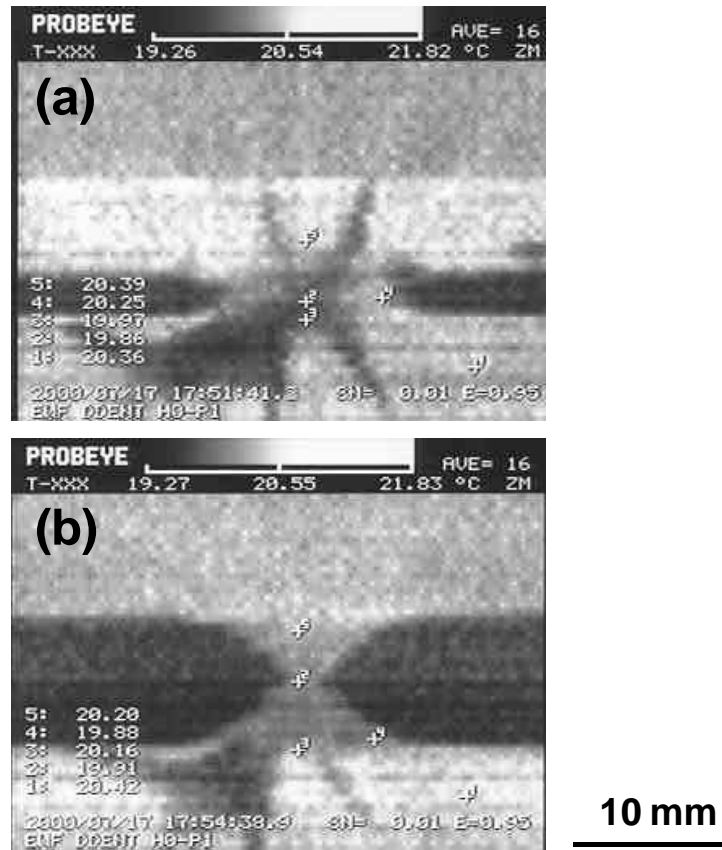


Fig. 5.24. Secuencia de imágenes tomadas con una cámara de infrarojos durante la fractura de una probeta DENT del material H0 (las imágenes corresponden a los puntos señalados en la Fig. 5.20).

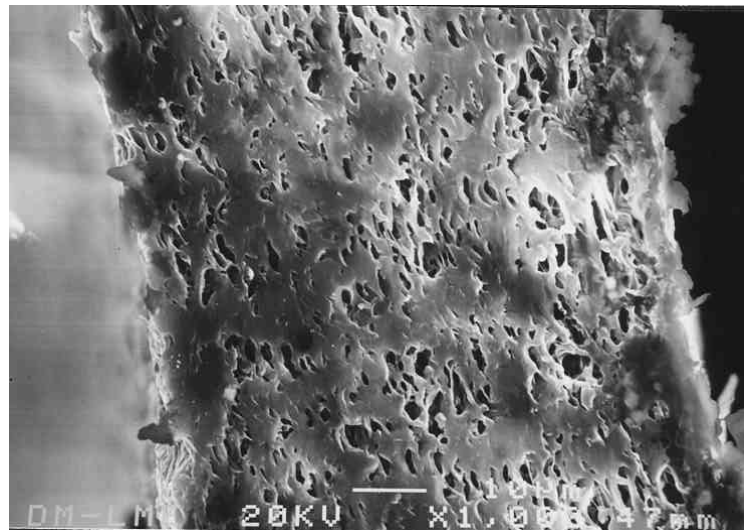


Fig. 5.25. Micrografía tomada por SEM de un corte en sección de la zona deformada de una probeta del material C3 ensayado a $T = 0$ °C.

5.3.1.2 Estudio de la geometría de la zona plástica

Para la determinación de w_p , se calcula este valor a partir de bw_p (obtenido de la regresión lineal del diagrama w_f-l), dividiéndolo entre b . Es, por lo tanto, importante determinar b de forma precisa. Diferentes autores [61, 63, 64, 147] siguen el método propuesto por el ESIS en su primer protocolo de EWF [40], asimilando la forma de la zona plástica a una de las tres que se proponen en el protocolo (ver Fig. 2.13). No obstante, se ha observado que en numerosas ocasiones su forma es intermedia entre elíptica y romboidal [7, 52, 54, 60, 64], y por ello se puede cometer un error importante al escoger una de las dos. En las Fig. 5.26-a y Fig. 5.26-b, se ajusta una zona plástica representativa obtenida con el material C1 mediante las geometrías propuestas por el protocolo. Se observa que para el primer caso (elipse), la forma teórica no puede ajustar la realidad en los extremos laterales de la OPZ, ya que considera que existe continuidad en la pendiente en estos puntos, mientras que en el caso real la forma acaba en punta. Para el caso del rombo, el modelo falla en el ajuste de los extremos superiores e inferiores de la OPZ, donde no aparece el ángulo que el modelo teórico presenta.

En este trabajo, y basándonos en la observación visual, se propone una nueva geometría para el ajuste de la OPZ, que se obtiene a partir de la intersección de dos parábolas y que reproduce mucho mejor la realidad para los materiales estudiados en este trabajo. (Fig. 5.26-c). Para esta forma, se calcula que $k = 1.5$ (Ec. 2.29), valor que resulta ser intermedio entre 1.27 (elipse) y 2 (diamante).

La aplicación de esta forma de zona plástica permite obtener un valor de w_p más exacto, y por lo tanto mejora las posibilidades de discutir las propiedades del material en términos de este parámetro. Sin embargo, hay que tener en cuenta tanto w_p como b simultáneamente, ya que ambos determinan conjuntamente la disipación global de energía plástica, el primero representando la densidad de ésta, y el segundo el tamaño de la zona donde esta disipación se produce. Por ello, y por la inexactitud del método indirecto de determinación de w_p a través de b , ha sido común en la literatura considerar el producto bw_p como un parámetro de fractura de la técnica EWF.

En la Fig. 5.27 se puede apreciar el aspecto de la zona plástica de probetas DDENT de diferentes materiales (H0, C1, C2 y C3), cuya forma se puede ajustar bastante bien a la de la forma parabólica, más que a las de elipse o diamante.

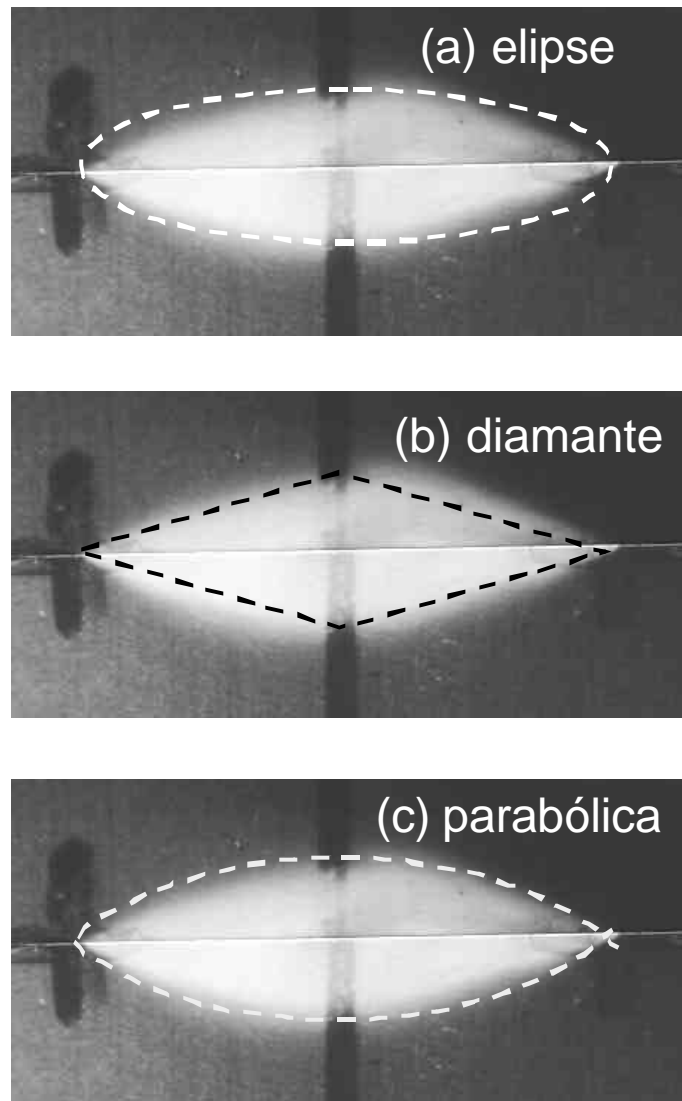


Fig. 5.26. Ajuste de la zona plástica de una probeta de EPBC (C1) mediante geometrías del tipo (a) elipse; (b) diamante o rombo; (c) parabólica.

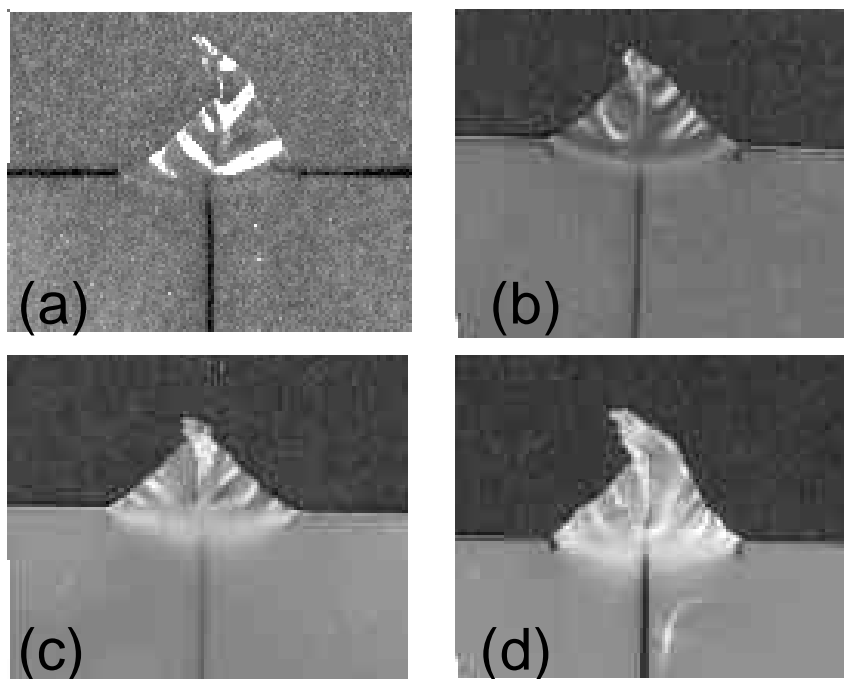


Fig. 5.27. Microfotografías de la zona del ligamento de probetas DDENT después de ser ensayadas a una temperatura de 50 °C. (a) H0; (b) C1; (c) C2; (d) C3.

5.3.2 Variables geométricas de probeta

Se realizó un estudio en films de iPP para analizar la influencia de las dimensiones de anchura (W), longitud entre mordazas (Z) y espesor (t) de la probeta, con el fin de definir un rango de dimensiones óptimas para la aplicación del método, y comprobar los límites geométricos de su validez.

Con los films del iPP homopolímero EX, de 100 μm de espesor, se prepararon muestras con las dimensiones siguientes: anchura de $W = 30, 45$ y 60 mm, y longitudes comprendidas entre 20 y 150 mm, tal y como se indica en la Tabla 5.9 (mostrada al principio de la sección 5.3). Para el estudio del espesor, se prepararon muestras de espesores comprendidos entre 38 μm y 2 mm en el caso del material EX, y entre 40 μm y 200 μm para los materiales H0, C1, C2 y C3.

5.3.2.1 Anchura de la probeta

Tal y como se ha descrito previamente en la sección 2.3.2, la influencia de la anchura (W) de la probeta DDENT va muy ligada al valor máximo de longitud de ligamento. En la sección 2.3.2, se describen las restricciones que se suelen recomendar en cuanto a los límites mínimo y máximo de anchura, así como su justificación teórica. Una de ellas hace referencia al criterio de máxima longitud de ligamento (Ec. 2.25), que no debe sobrepasar el valor de $W/3$, ni el tamaño de la zona plástica ($2r_p$), y por lo tanto, si se fija el rango de l (en este caso se fijó entre 5 y 20 mm), condiciona el valor mínimo de W . A partir de los resultados experimentales que se presentan a continuación, se intentó verificar la validez de estas restricciones.

Los resultados se muestran en la Fig. 5.28, donde los símbolos llenos representan valores obtenidos en condiciones de *tensión plana*, mientras que los símbolos vacíos son puntos correspondientes a un estado *mixto* de tensiones. La distinción entre los puntos obtenidos en cada estado de tensiones se ha llevado a cabo mediante la representación del criterio de Hill [89], definido en la sección 2.3.2. Como ha sido descrito en recientes trabajos [3, 9, 52, 71], el umbral mínimo de longitudes de ligamento de la ecuación 2.20 parece subestimar el valor real para films poliméricos, y es más próximo a la realidad el hacer uso del criterio de Hill. Sin embargo, en vez de coger el valor exacto de l en el que s_{net} supera el valor de $1.15s_y$, en este trabajo se ha considerado más oportuno tomar el valor de transición l^* como la longitud de ligamento a partir de la cual el valor de s_{net} aumenta intensamente al disminuir l , a la vez que se produce una caída de w_f frente a l , tal y como fue sugerido por Wu *et al.* [9]. Esta transición puede coincidir o no con el valor en que $s_{net} > 1.15s_y$.

En cuanto a la influencia de W , no se observa ningún efecto apreciable al cambiar esta variable, como puede verse en la Fig. 5.28, exceptuando un ligero aumento de w_e y una disminución de bw_p con un incremento de W , que puede estar dentro del margen de error experimental. Si se comprueba el límite de la ecuación 2.25, en las muestras con menor anchura ($W = 30$ mm), se puede ver que no existe ninguna transición para longitudes de ligamento superiores a $\hat{l} = 10$ mm. Esta longitud de ligamento correspondería a $W/3$, y debería ser el valor limitante de l , debido a que la otra condición de la ecuación 2.25, que es que la longitud de ligamento máxima sea inferior al tamaño de la zona plástica, se cumple, ya que $2r_p$ tiene un valor superior a 20 mm (ver Tabla 5.10) y por lo tanto no es limitante. Para las series de 45 y

60 mm, la conclusión es también la misma (no ocurre ninguna transición a partir de 15 y 20 mm respectivamente), aunque la diferencia entre $W/3$ y $2r_p$ es menos acusada. Estos resultados indican que el límite de $W/3$ para \hat{l} en la ecuación 2.25 puede ser demasiado restrictivo, tal y como otros autores también han sugerido [3, 50, 52].

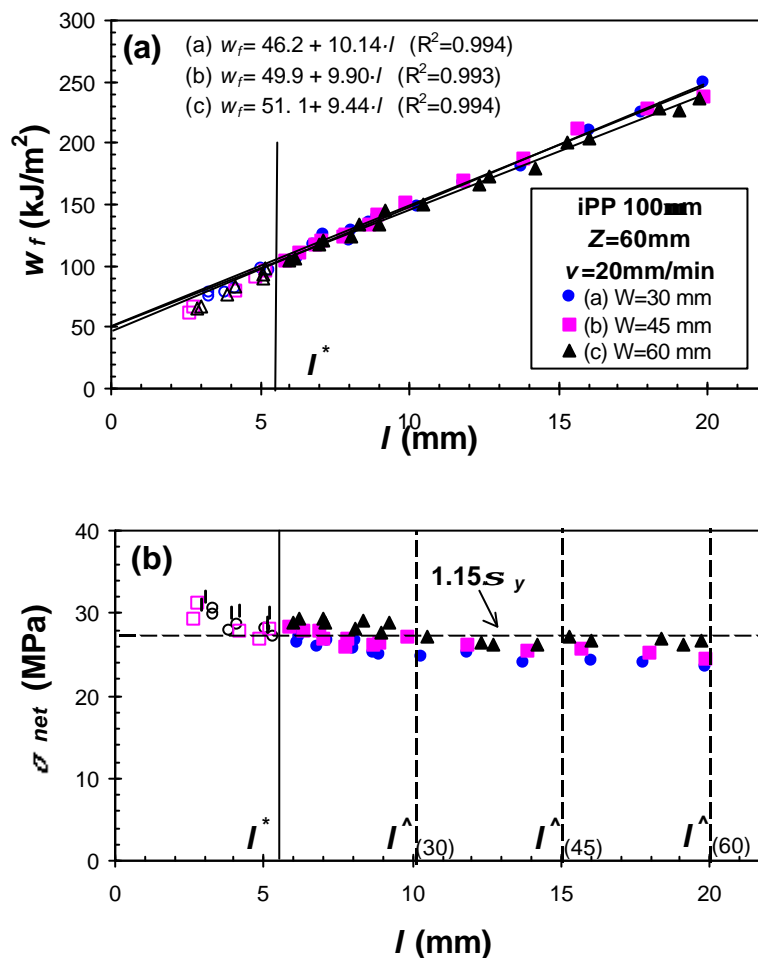


Fig. 5.28. Representación de (a) w_f y (b) σ_{net} en función de l para el material iPP EX, a partir de ensayos EWF realizados con probetas con anchuras de 30, 45 y 60 mm.

Tabla 5.10. Parámetros EWF en función de la anchura de probeta (W).

W (mm)	w_e (kJ/m ²)	bw_p (MJ/m ³)	$W/3$ (mm)	$2r_p$
30	46.2 ± 2.6	10.14 ± 0.23	10	21.8
45	49.9 ± 2.8	9.90 ± 0.24	15	23.6
60	51.1 ± 2.4	9.44 ± 0.19	20	24.2

5.3.2.2 Longitud de la probeta

En la Fig. 5.29, se han representado las curvas carga-desplazamiento obtenidas con probetas DDENT de diferentes longitudes. Al variar la longitud de las probetas, se observa un efecto sobre el aspecto de estas curvas, con una disminución de la pendiente inicial de la curva y un incremento de la deformación total a fractura. Se puede constatar que, con esta modificación de la forma de las curvas, la energía consumida hasta llegar al máximo de carga es mayor para las probetas de mayor longitud, debido a que el desplazamiento en el máximo es superior. Esto significa que, en la fase inicial del ensayo, las probetas de mayor longitud almacenaron mayor cantidad de energía, que fue liberada posteriormente para la propagación de la grieta. Dado que la fractura es dúctil para todos los casos, es posible afirmar que toda la energía se invierte en deformación y fractura, y no se consume en otras disipaciones energéticas como podrían ser la energía cinética de las mitades de la probeta, la generación de ondas sonoras, etc., que pueden aparecer en el caso de rotura inestable. Sin embargo, a pesar de esta variación en el aspecto de las curvas, el valor total de energía consumida (W_f) no se modifica ostensiblemente.

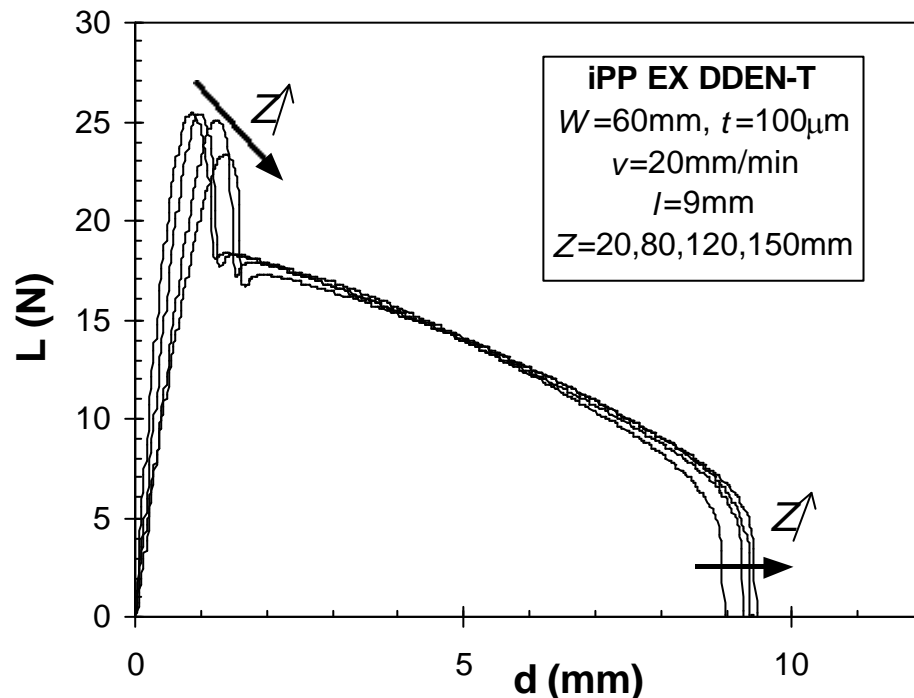


Fig. 5.29. Efecto de la longitud de probeta sobre la forma de las curvas carga-desplazamiento de probetas DDENT de iPP EX.

Los resultados de w_e y bw_p en función de Z se representan en la Fig. 5.30, donde se puede observar que los valores presentan una tendencia constante en el rango de longitudes de probeta de 40 hasta 100 mm. En concordancia con los resultados presentados en este trabajo, Hashemi [4, 52] y Chan *et al.* [56] también observaron que no se aprecia ninguna variación de los parámetros de fractura con Z , en un rango delimitado.

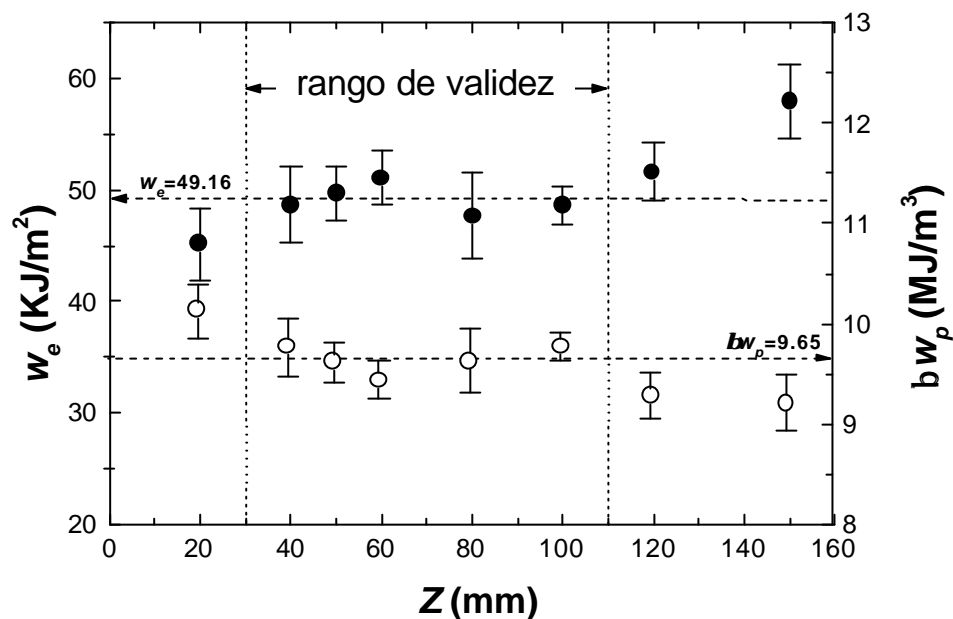


Fig. 5.30. Variación de los parámetros w_e y βw_p con la longitud de probeta. Se señala el rango donde estos parámetros no muestran dependencia de Z .

La variación de los valores de Z fuera de este rango puede explicarse mediante la observación de las probetas durante el ensayo. Para $Z = 20$ mm, las mordazas están demasiado cerca del ligamento (ya no puede asumirse la teoría desarrollada para una placa infinita) y pueden distorsionar el campo de tensiones. Para $Z > 100$ mm, las probetas se ondulan (fenómeno conocido como *buckling*), tal y como puede verse en la Fig. 5.31, y se puede ver modificada la distribución de tensiones en la zona de ligamento, que consecuentemente lleve a una variación de los parámetros de fractura. En un trabajo reciente, Ching *et al.* [47] observaron una transición dúctil-frágil a partir de una cierta longitud de probeta, atribuida a un incremento notable de la energía elástica acumulada para las probetas largas, que se liberaba de forma súbita a partir de un valor umbral de Z .

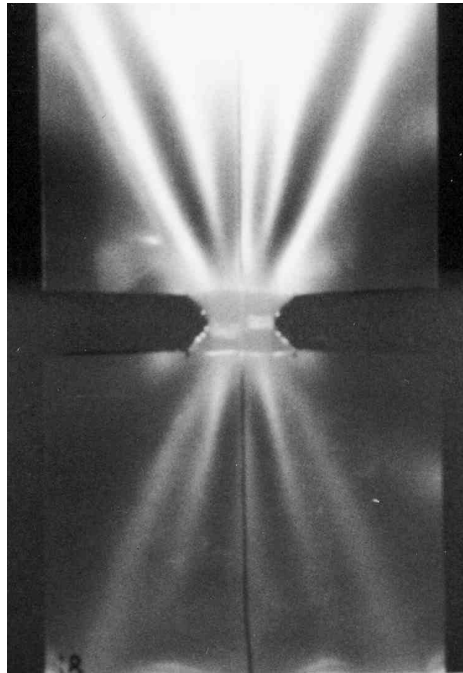


Fig. 5.31. Fotografía de una probeta DDENT con $Z=100$ mm sometida a tracción que presenta el fenómeno de ondulación o buckling.

5.3.2.3 Efecto del espesor de probeta

El estudio de la influencia del espesor de probeta sobre las propiedades de fractura determinadas aplicando el método EWF se ha realizado para dos casos concretos.

En el primer caso, se estudió el material EX con espesores de entre 38 y 2000 μm . Tal y como se ha descrito en la sección 3.4.2, este material fue obtenido mediante dos métodos de preparación distintos: los films de 38 y 100 μm fueron preparados por extrusión plana, mientras que las planchas de 0.5, 1 y 2 mm se obtuvieron mediante moldeo por compresión. El material no fue sometido a ningún tratamiento térmico previo a los ensayos mecánicos.

En el segundo caso, se prepararon films de los materiales H0, C1, C2 y C3 por medio de extrusión plana, obteniendo tres espesores distintos de 40, 90 y 200 μm . Estos materiales fueron recocidos durante 1 h a 120 °C.

Material EX

Durante los ensayos de fractura, las probetas DDENT con un espesor inferior a 2mm presentaron un comportamiento totalmente estable, obteniéndose curvas carga-desplazamiento como las que se muestran en la Fig. 5.32 (debe hacerse notar que la carga ha sido normalizada por la sección del ligamento para poder obtener curvas comparables). En cambio, tal como se aprecia en la figura, las probetas de espesor de 2 mm mostraron un comportamiento inestable.

Se puede observar que los niveles de tensión alcanzados durante el ensayo aumentaron a medida que el espesor era mayor, mientras que el nivel de deformación total presentó una tendencia inversa.

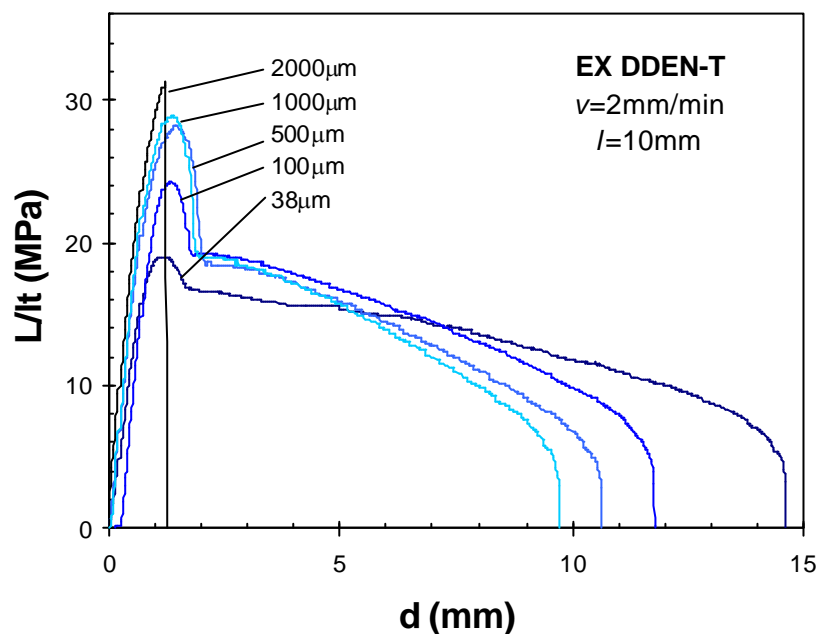


Fig. 5.32. Curvas de carga (normalizada por la sección) frente al desplazamiento obtenidas con probetas DDENT del material EX con diferentes espesores de probeta.

En la Fig. 5.33-a, se ha representado la tensión neta durante los ensayos con las probetas DDENT en función de la longitud de ligamento, con el fin de comprobar el estado de tensiones predominante. Se observa que la transición ocurre alrededor de 5-6 mm, aumentando claramente el valor de tensión al disminuir l para los espesores más gruesos. Esta transición es más marcada para las probetas de mayor espesor, y más atenuada para las probetas de film. Además, coincide con una caída de w_f frente a l para todas

las series (Fig. 5.33-b). Obviamente, este valor de l^* es claramente discrepante con la predicción de $(3-5)t$ propuesta por el ESIS [40], tal como se observa también para el resto de materiales estudiados en esta tesis.

También se puede observar que la predicción de Hill, de 1,15 veces la tensión de cedencia en *tensión plana* [89], es bastante próxima a la realidad para los espesores de film. Para los espesores de plancha, la tensión neta en *tensión plana* se encuentra por debajo del valor predicho, siempre y cuando l sea mayor de 5-6 mm.

En la Fig. 5.33-b, se puede observar la variación de w_f frente a l para las distintas series. Teniendo en cuenta los valores de l^* determinados mediante la Fig. 5.33-a, y observando también el valor de l para el cual se aprecia una transición en la alineación de los puntos (ver, por ejemplo, la serie de 38 μm en la Fig. 5.33-b), se calculan las regresiones lineales de los puntos en *tensión plana*.

El comportamiento inestable de las probetas de mayor espesor (2 mm) da valores de w_f claramente inferiores al del resto de las series, debido a su fragilidad y, por lo tanto, su poca absorción de energía por deformación plástica (estos puntos se han marcado con el símbolo \star). Se observó que las dos probetas de esta serie con menor longitud de ligamento presentaron una fractura dúctil, y en este caso, los valores de w_f fueron comparables con los de las otras series (estos puntos se indican con el símbolo \times).

Los parámetros obtenidos a partir de las regresiones lineales se muestran en la Tabla 5.11. Se obtiene una dependencia muy marcada de w_e en función del espesor. Aunque la dispersión de puntos en las planchas de mayor espesor es elevada, la tendencia de un incremento de la tenacidad, w_e , a medida que disminuye el espesor es clara. En cambio, la variación del término bw_p es menos marcada.

Tabla 5.11. Parámetros EWF en función del espesor de probeta para el material EX.

t (mm)	método obt.	w_e (kJ/m ²)	bw_p (MJ/m ³)	$2r_p$
38	extrusión	74.3 ± 6.5	11.98 ± 0.47	55.6
100	extrusión	53.5 ± 4.0	10.16 ± 0.37	32.4
500	compresión	41.8 ± 8.5	10.87 ± 0.69	21.3
1000	compresión	25.3 ± 9.3	10.32 ± 0.74	12.0
2000	compresión	-	-	-

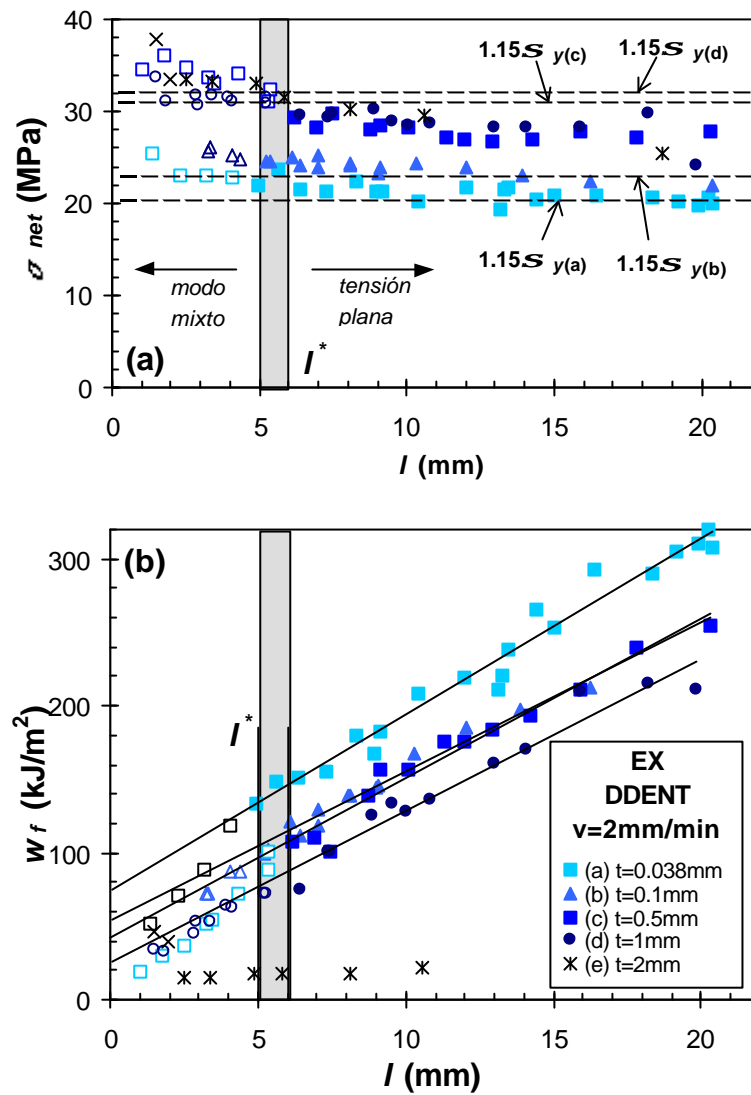


Fig. 5.33. Representación de los gráficos de EWF para las series del material EX con los distintos espesores indicados. (a) Diagrama de la σ_{net} frente a l para comprobar el estado de tensiones ; (b) Representación de w_f frente a l para la obtención de los parámetros de EWF.

De hecho, es difícil atribuir la variación de los parámetros de fractura únicamente a la variación del espesor, ya que uno de los problemas en cuanto al estudio de la influencia de esta variable es que es muy difícil cambiar el espesor sin producir variaciones en la microestructura. Esto es especialmente importante cuando hay que recurrir a métodos de transformación diferentes (como es el caso del este estudio con el material EX). Como se ha demostrado en la sección 5.1.4.3, la estructura cristalina es distinta según el método de obtención, siendo del tipo sm-PP para los films extruídos, y del tipo α -PP para las planchas moldeadas. También se ha visto que el porcentaje de cristalinidad aumenta con el espesor, ya que el enfriamiento es más lento para placas gruesas.

Por lo tanto, la dependencia de w_e observada debe atribuirse a una variación conjunta de espesor y de estructura cristalina. No obstante, si se observa la variación entre espesores correspondientes a un mismo proceso de obtención (y por lo tanto con una microestructura similar, tal y como se ha demostrado en la sección 5.1.4.3), también se aprecia una tendencia clara de disminución de w_e con un aumento de t (a pesar de que sólo se pueden comparar dos espesores para cada proceso de obtención).

Sin embargo, tal y como se presenta más adelante en la sección 5.4.1, la influencia de la cristalinidad es similar a la del espesor, con una disminución de w_e con un aumento de la cristalinidad, y por lo tanto ambos efectos están acoplados.

Para profundizar más en el estudio, se realizaron observaciones fractográficas por SEM. Una probeta DDENT de cada espesor fue observada perpendicularmente a su superficie de fractura (exceptuando la de 38 μm , demasiado delgada para ser sujeta), tal y como se presenta en la Fig. 5.34. Las probetas tenían una longitud de ligamento inicial de aproximadamente 5 mm.

Si se observan lateralmente, se aprecia que las probetas ensayadas de 100, 500 y 1000 μm presentan un aspecto similar (a diferencia de las de 2000 μm , que casi no tienen zona deformada). No obstante, tal y como se puede observar a mayores aumentos en la fractografía (Fig. 5.34), existe una evolución de la superficie de fractura muy significativa a medida que aumenta el espesor. Se han definido tres tipos diferentes de superficie de fractura. La primera es una zona muy deformada que presenta un fuerte estiramiento en

la dirección de la tracción, llamada T (*tearing*). La segunda es una zona de fractura estable pero con poca deformación plástica, y en forma de *cuña*, y que se sitúa entre los labios de la zona T, y la entalla inicial, denominada WS (*wedge-shaped*). Finalmente, la tercera es una zona de propagación inestable, y que presenta una superficie pseudo-frágil con una importante rugosidad, llamada PsB (*pseudo-brittle*).

Tal y como se puede observar, la proporción relativa de zona WS frente a la de T aumenta a medida que el espesor es mayor. Se puede apreciar que mientras que la probeta de 100 μm está casi en su totalidad deformada por estiramiento (zona T), las probetas de 500 y 1000 μm , presentan una zona WS considerable. En la probeta de 2000 μm , se puede apreciar que la parte inicial de la propagación ocurre casi íntegramente en una región WS, aunque hay muestras de formación de zona T en los extremos laterales de la probeta. Llegado un punto, se produce una transición dúctil-frágil y la propagación ocurre de forma inestable formando una zona PsB.

Es posible que las regiones T y WS correspondan aproximadamente a condiciones de *tensión plana* y de *deformación plana* respectivamente. Aunque el análisis de la Fig. 5.33-a muestra que la fractura se produce en *tensión plana*, es posible que la componente de *deformación plana* juegue un papel más importante para las probetas de mayor espesor, obteniéndose un menor valor de tenacidad.

La transición dúctil-frágil que ocurre para $t = 2000 \mu\text{m}$ corresponde a un comportamiento observado por otros investigadores en iPP, y que se conoce como “inestabilidad dúctil” [148].

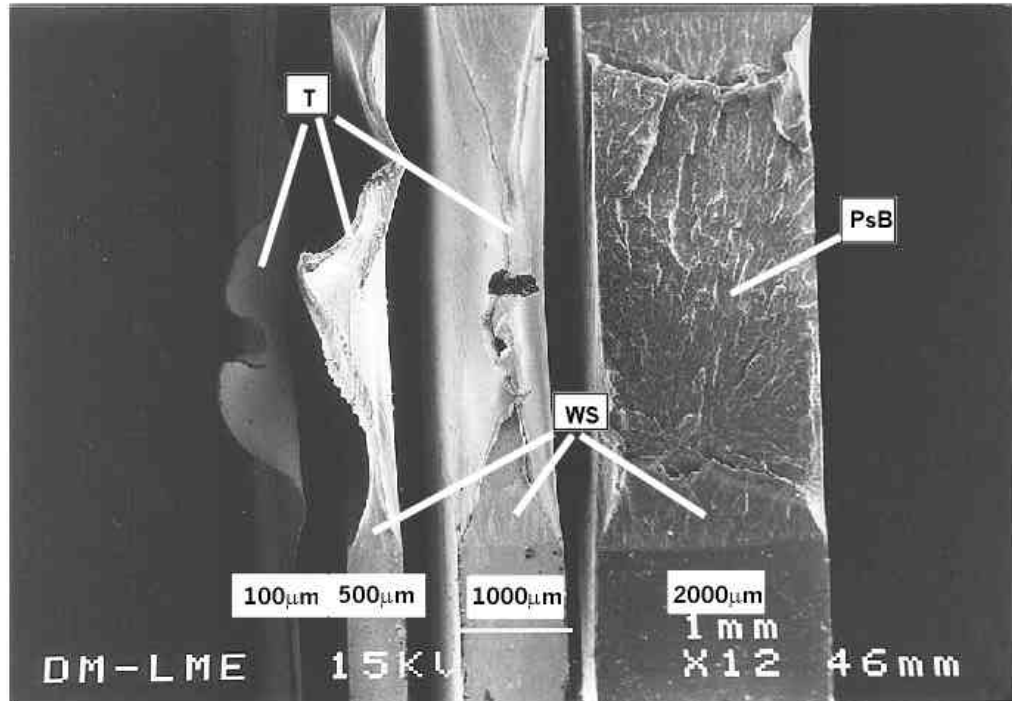


Fig. 5.34. Micrografía SEM de las superficies de fractura de probetas DDENT del material EX con distintos espesores. Se definen tres tipos de superficies de fractura: estirada (T), en forma de cuña (WS), y pseudo-frágil (PsB).

Materiales H0, C1, C2 y C3

La influencia del espesor también ha sido investigada para los materiales H0, C1, C2 y C3, todos ellos obtenidos por extrusión, y recocidos 1 h a 120 °C antes de realizar los ensayos de fractura. Se exploró el rango de 40 hasta 200 μm .

Las probetas DDENT de estos materiales presentaron un comportamiento dúctil y estable, y se obtuvieron curvas como las que se pueden observar en la Fig. 5.35. Sin embargo, las probetas de 40 μm de los copolímeros más ricos en etileno (C2 y C3) no presentaron el tipo de propagación habitual, sufriendo un enromamiento muy importante sin que ocurriera la propagación de grieta. Este tipo de comportamiento también se describe en secciones posteriores (5.4.1 y 5.4.2) para estos mismos materiales en estado no-recocido, o bien en estado recocido pero ensayados a altas temperaturas. Debido a este fenómeno, no se ha aplicado el método EWF para probetas de este espesor (40 μm) de los copolímeros C2 y C3. Las probetas de los materiales H0 y C1 presentaron propagación de grieta, y por lo tanto se pudo aplicar el método EWF. Sin embargo, si se observan con detalle las probetas ensayadas, se puede detectar, en algunas de ellas, un cierto enromamiento

en el fondo de la entalla inicial que consume una gran cantidad de energía. Este fenómeno se discute más adelante en esta sección.

En la Fig. 5.35, se puede ver como el desplazamiento total aumenta claramente a medida que se reduce el espesor, indicando que a medida que t se reduce, la deformabilidad aumenta.

En cuanto a los niveles de tensión máxima que se alcanzaron durante los ensayos de EWF, se puede apreciar en la Fig. 5.36 que, para los materiales menos ricos en etileno, las probetas con menor espesor presentan un valor de s_{net} superior a las más gruesas. Esta tendencia se invierte a medida que aumenta la ductilidad del material debida a un mayor C_{Et} . Es interesante recordar que en el caso del material EX, que no estaba recocido y que por lo tanto presentaba también mayor ductilidad que el H0, la tendencia era similar a la de los EPBC con mayor C_{Et} , es decir, a mayor espesor, mayor valor de tensión máxima.

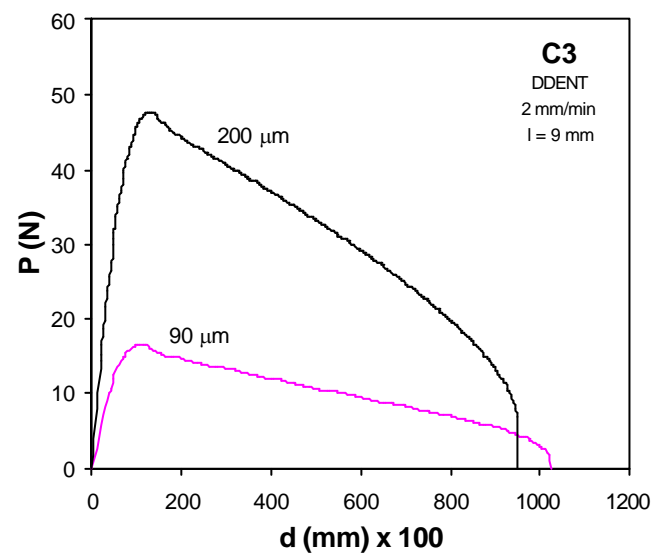
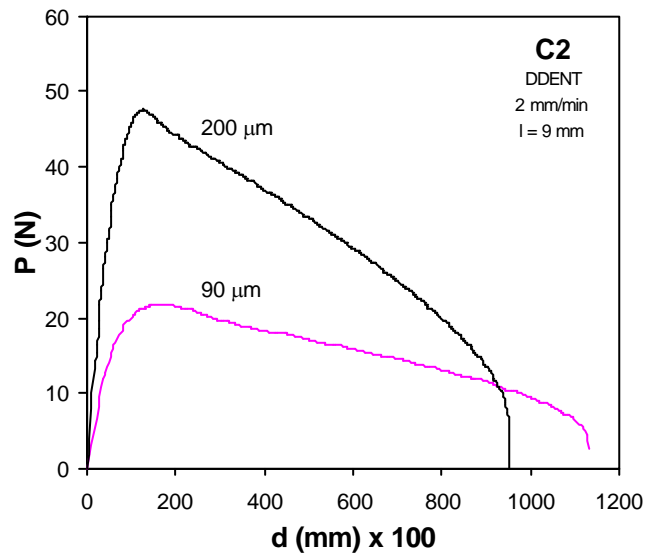
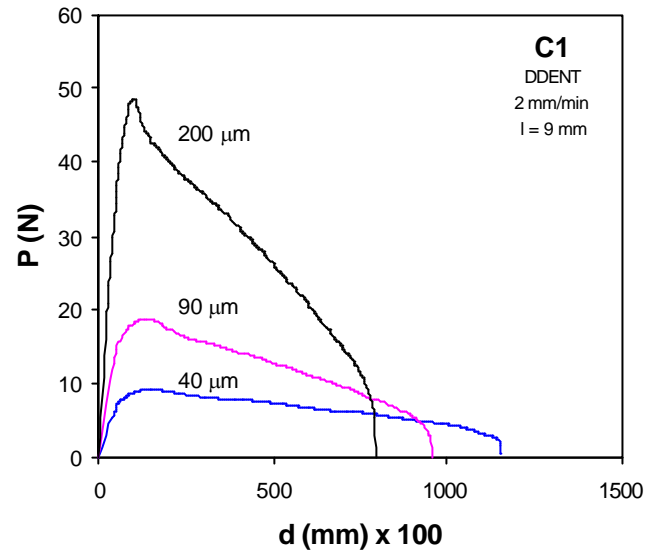
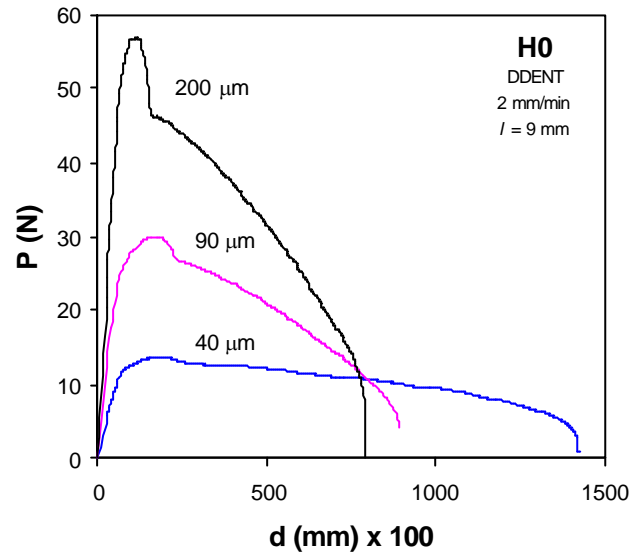


Fig. 5.35. Curvas carga – desplazamiento obtenidas con las probetas DDENT de los materiales H0, C1, C2 y C3 con distintos espesores.

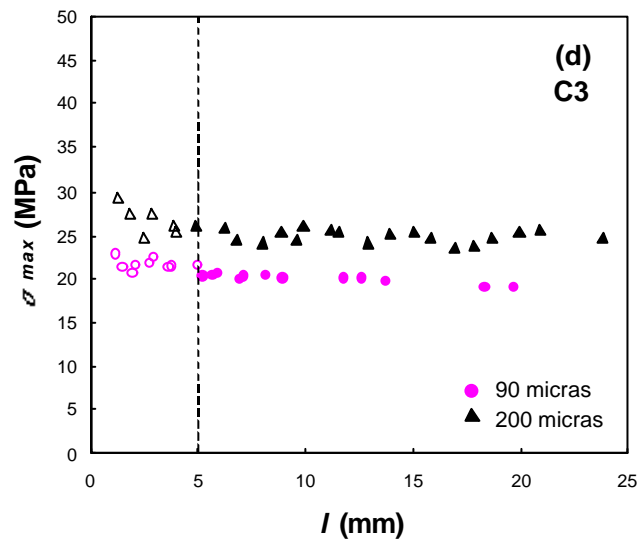
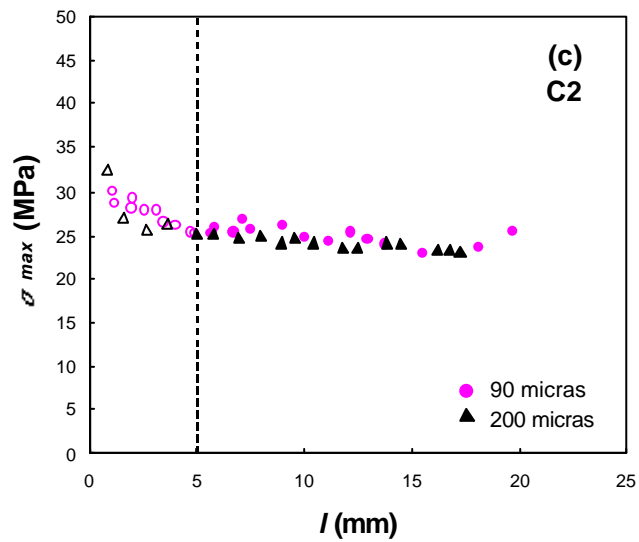
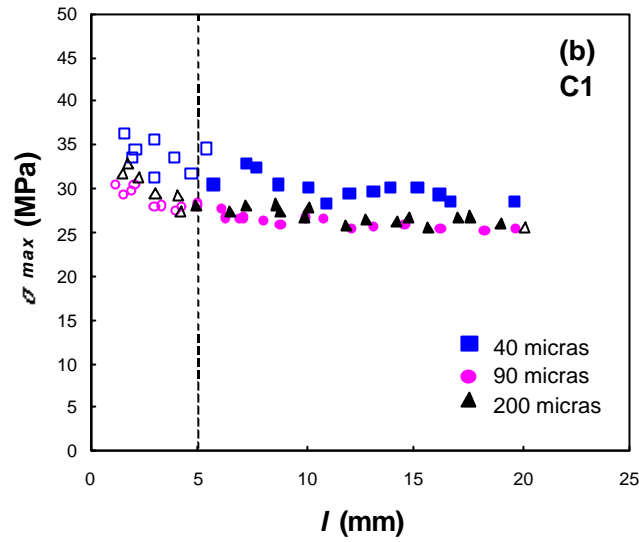
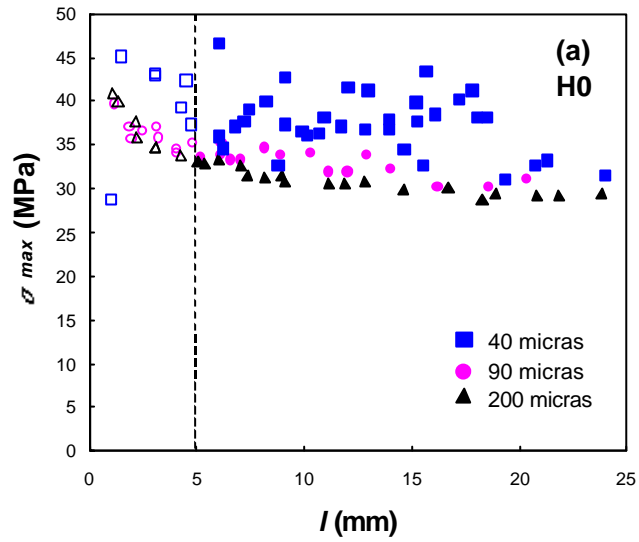


Fig. 5.36. Representación de σ_{net} frente a l para los distintos materiales y espesores estudiados (los puntos llenos indican los valores considerados en tensión plana; los puntos vacíos indican los valores en modo mixto)

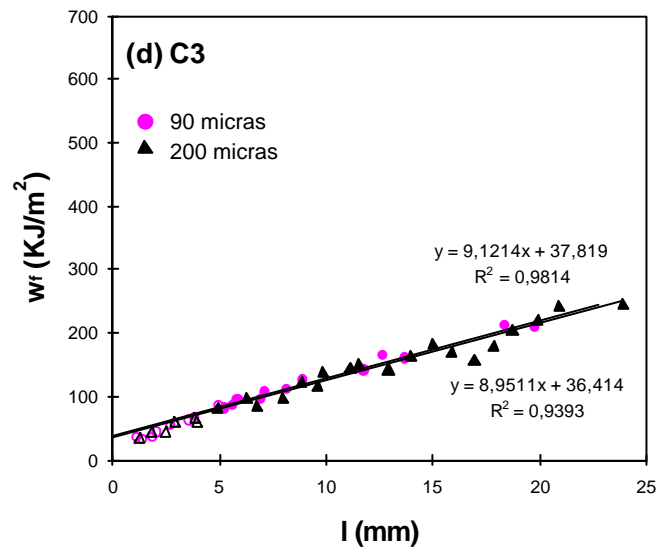
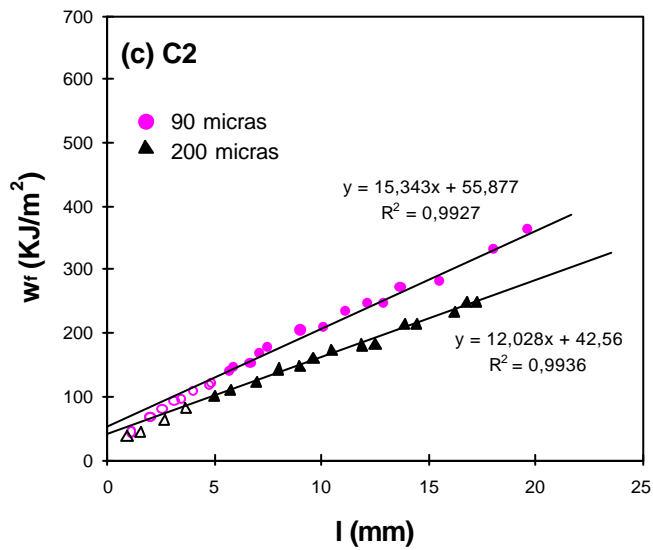
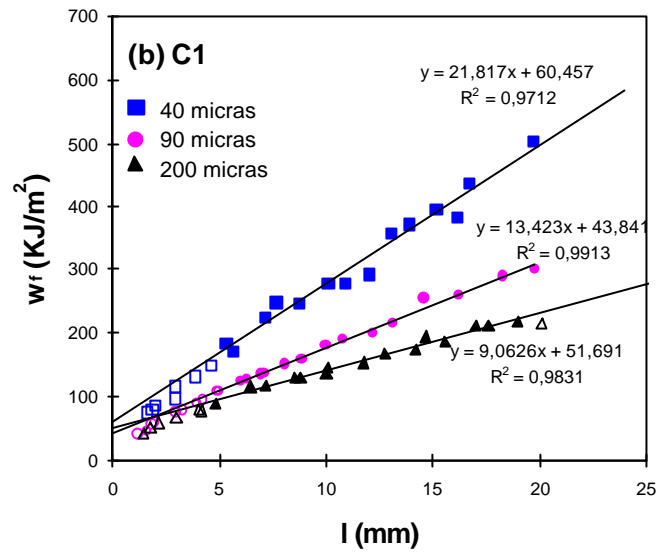
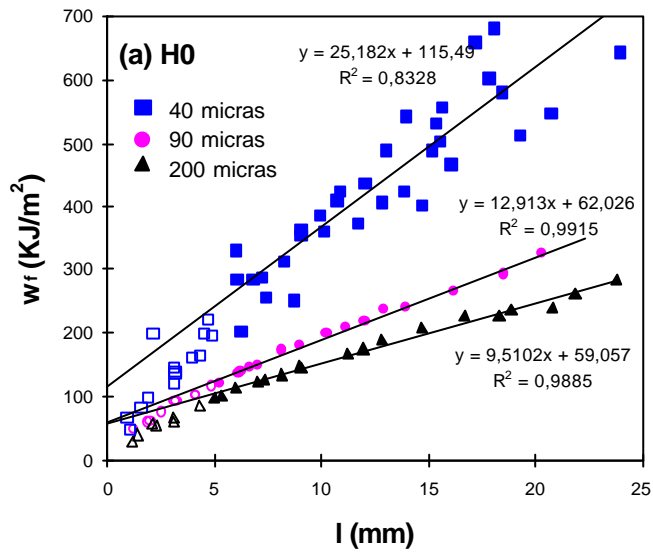


Fig. 5.37. Representación de w_f frente a l para los distintos materiales y espesores estudiados (los puntos llenos indican los valores considerados en tensión plana; los puntos vacíos indican los valores en modo mixto). Las regresiones lineales corresponden a los puntos en tensión plana.

También a partir de estos gráficos (Fig. 5.36) se ha determinado el valor de l^* , que delimita la transición de un estado de *tensión plana* a un estado de *modo mixto*. Se ha considerado que l^* se obtiene a partir de la región donde la variación de s_{max} con l se vuelve más importante, lo que proporciona un valor de l^* de aproximadamente 4-6 mm para la mayoría de las series, aunque en algunas de ellas puede resultar un límite bastante arbitrario atendiendo únicamente a los diagramas $s_{max} \cdot l$. Para poder delimitar el rango de puntos válidos de una forma objetiva (aunque sin un fundamento teórico absoluto), se ha considerado el valor de $l^* = 5$ mm. Debe resaltarse, además, la gran dispersión de valores obtenidos con los films de 40 μm del material H0, debido probablemente a un fenómeno de enromamiento que se discute más adelante.

En la Fig.5.37, se observan los gráficos de trabajo específico de fractura (w_f) frente a la longitud de ligamento (l), para los 4 materiales estudiados con los distintos espesores. En general, se aprecian, para una determinada longitud de ligamento, mayores valores de w_f para los espesores más reducidos. Esta tendencia se atenúa a medida que aumenta el C_{Et} , y para el copolímero más rico en etileno las series de 90 y 200 μm de espesor se solapan casi totalmente. También se muestran los puntos que se han considerado, según el criterio de Hill, en *modo mixto*, y, tal y como era de esperar, para todas las series estos se sitúan por debajo de la recta de regresión calculada a partir de los valores de *tensión plana*.

Para el caso del H0 con 40 μm de espesor, se obtuvo una dispersión bastante importante de los resultados, tal y como se puede ver en las 5.35 y 5.36, que obligó a realizar un número de ensayos bastante más elevado que el inicialmente previsto. La observación de las probetas después del ensayo permitió concluir que, en algunas de ellas, se produjo un importante proceso de enromamiento previo a la propagación de grieta. Las consecuencias que este fenómeno produce sobre el desarrollo de la fractura en las probetas DDENT se pueden observar en la Fig. 5. 38, donde se muestran una probeta que ha presentado enromamiento y una que no lo ha presentado, aunque ambas son de las mismas características (material, espesor, longitud de ligamento). En la Fig. 5. 38, se aprecia una diferencia substancial en cuanto al aspecto final de la zona deformada de las probetas, presentando un mayor alargamiento en aquella en la que se produce el enromamiento (el enromamiento se observa en los extremos del ligamento o final de las zonas entalladas como una zona redondeada).

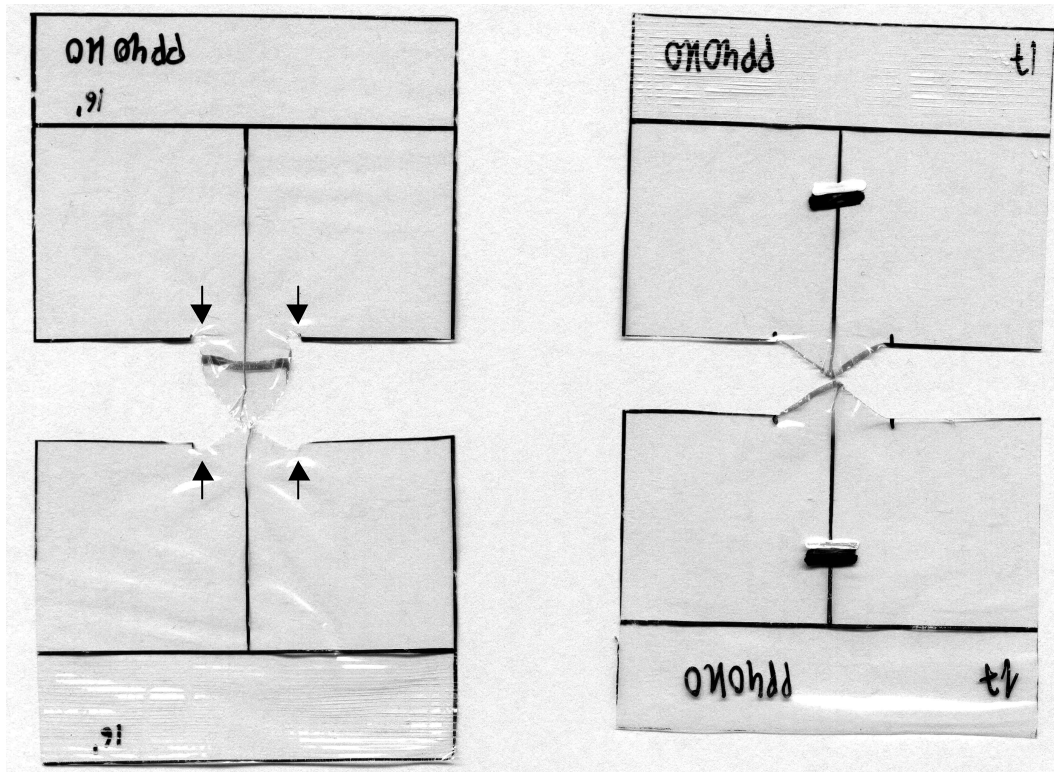


Fig. 5. 38. Fotografía de dos probetas DDENT del material H0 después de ser ensayadas, mostrando los dos tipos de propagación obtenidas: con enromamiento inicial (izquierda, se indican los puntos donde se observa el fenómeno); sin enromamiento (derecha).

Las consecuencias del fenómeno de enromamiento son también visibles sobre el tipo de curva carga-desplazamiento que se obtienen con las probetas DDENT, tal y como se puede ver en la Fig. 5.39. Existe una clara tendencia a un mayor desplazamiento total a rotura cuando se produce el enromamiento, lo que, en consecuencia, implica un consumo energético total (W_f) considerablemente mayor.

Asimismo, si se toman en cuenta los distintos tipos de comportamiento a fractura para la serie del H0 con $40 \mu\text{m}$ de espesor y se separan las probetas que presentan un enromamiento claro frente a las que no lo presentan (o de forma muy reducida), se obtienen los diagramas w_f-l mostrados en la Fig. 5.40. En esta figura, se observa que el valor de w_b obtenido con las probetas enromadas (179 kJ/m^2) es entre 2 y 3 veces superior al de las probetas no enromadas (77 kJ/m^2). Se recuerda que el valor obtenido con todas las probetas juntas era, lógicamente, intermedio entre estos dos (Fig. 5.37-a). Por otro lado, la tendencia se invierte si se considera el término bw_p , que es menor cuando existe enromamiento.

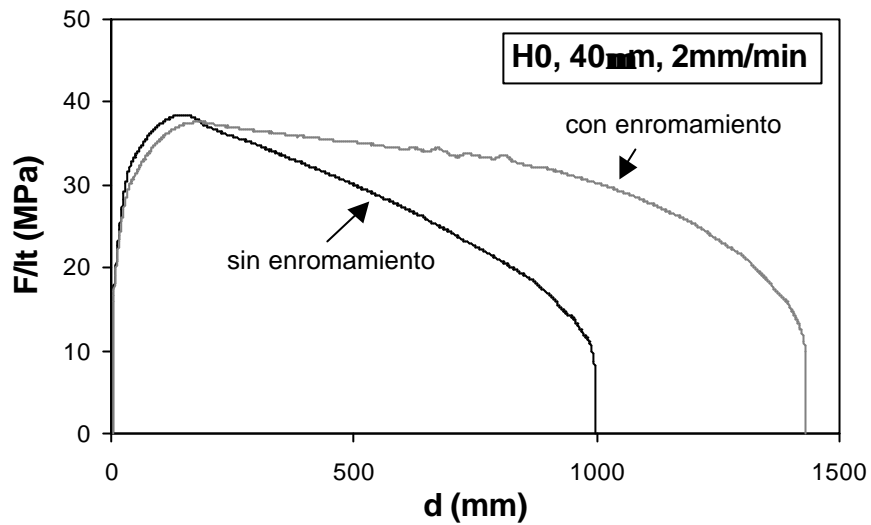


Fig. 5.39. Curvas carga (normalizada)-desplazamiento para dos probetas del material H0 de 40 mm de espesor con y sin fenómeno de enromamiento.

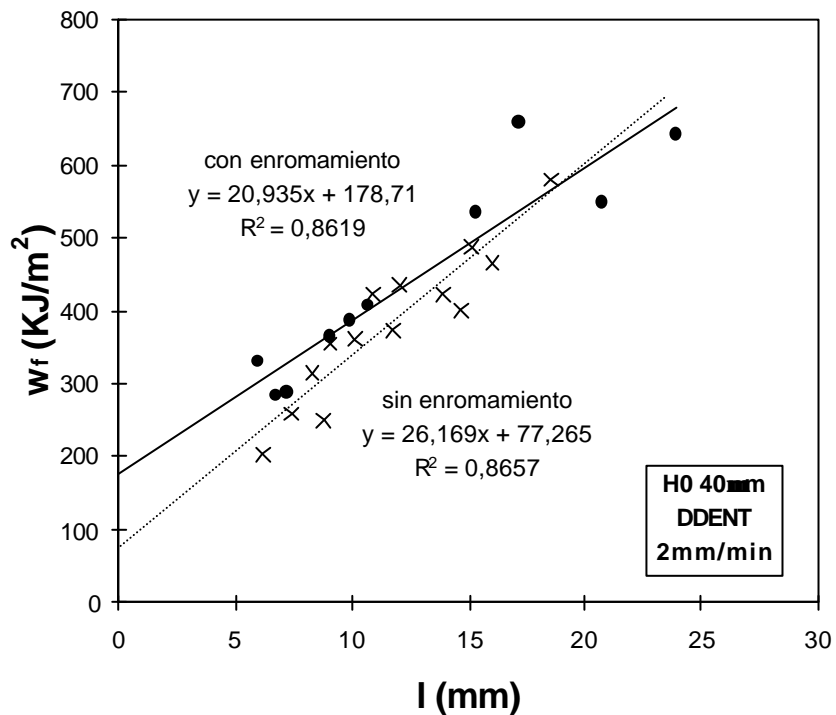


Fig. 5.40. Diagramas w_f - l obtenidos con las probetas que presentan enromamiento (●) y que no lo presentan (X) de la serie H0 con 40 mm de espesor.

Tabla 5.12. Resumen de los parámetros de fractura EWF obtenidos con los diferentes espesores de probeta con los materiales H0, C1, C2 y C3.

Material	40 mm		90 mm		200 mm	
	w_e (kJ/m ²)	bw_p (MJ/m ³)	w_e (kJ/m ²)	bw_p (MJ/m ³)	w_e (kJ/m ²)	bw_p (MJ/m ³)
H0	(115.5) ¹	(25.2) ¹	62.0	12.9	59.1	9.51
C1	60.5	21.8	43.8	13.4	51.69	9.06
C2	-	-	55.9	15.3	42.6	12.0
C3	-	-	37.8	9.12	36.4	8.95

¹ Valor obtenido a partir de todas las probetas ensayadas de H0 (con y sin enromamiento).

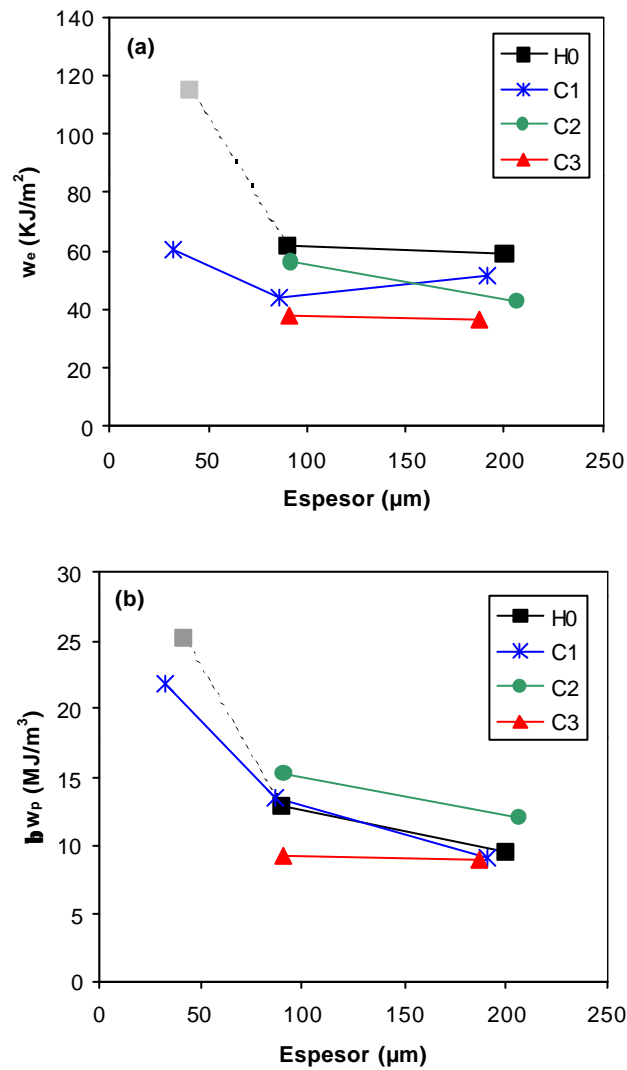


Fig. 5.41. Gráfico resumen de la evolución de w_e (a) y de bw_p (b) en función del espesor de probeta para los diferentes materiales.

A partir de las regresiones lineales calculadas y mostradas en la Fig. 5.37, se obtienen los valores de w_e y bw_p listados en la Tabla 5.12. Como ya se ha mencionado anteriormente, no se han podido obtener resultados de w_e y de bw_p para los materiales C2 y C3 con $40\ \mu\text{m}$. Para este mismo espesor, pero con el material H0, es importante destacar que debido al fenómeno de enromamiento apreciado (aunque mucho menos importante que para el C2 y el C3), los valores de los parámetros de EWF que se listan en la tabla deben ser considerados con cierta incertidumbre (en la tabla y en la figura se ha tomado el valor obtenido con todos los puntos juntos). Si se observan los resultados mostrados en esta tabla, que se han representado en la Fig. 5.42, se puede concluir que existe una tendencia a la disminución de w_e con el aumento del espesor de probeta en el rango de menores espesores (de 40 a $90\ \mu\text{m}$), aunque, debido a las dificultades para aplicar el método EWF para espesores de $40\ \mu\text{m}$, es difícil concluir de forma categórica sobre esta tendencia. De forma más clara, se puede concluir que en todo el rango de espesores estudiados, el término de trabajo plástico, bw_p , tiende a disminuir con el incremento del espesor, de forma más clara cuanto menor sea el espesor. Este resultado concuerda con las observaciones realizadas con el material EX, presentadas en la sección anterior.

Por lo tanto, comparando los resultados obtenidos tanto para el material EX como para los materiales H0, C1, C2 y C3 con el gráfico de tenacidad frente al espesor asumido para la LEFM (Fig. 2.1), parece claro que ambos no se pueden relacionar directamente, ya que, según el gráfico mencionado, los resultados en *tensión plana* deberían mostrar una tendencia inversa a la que presentan en función del espesor de probeta. Lo que sí concuerda con los resultados obtenidos y está establecido por la LEFM, es que, en *tensión plana*, no existe un único valor de tenacidad, a diferencia de lo que ocurre para *deformación plana*. Asimismo, debe considerarse que las tendencias del gráfico de la Fig. 2.1 han sido poco exploradas en el rango de valores de espesor reducidos como los que se han analizado en el presente trabajo, y aún menos para polímeros dúctiles cuyo comportamiento a fractura no se rige por la LEFM sino por la PYFM. Así, se concluye que los resultados pueden ser interesantes para continuar estudiando esta parte de la curva de la tenacidad frente al espesor para la PYFM.

Comparando con resultados de la literatura obtenidos para otros materiales, se puede ver que las tendencias dependen mucho del material. Ante todo, es importante señalar que existen muy pocos datos en la literatura de EWF referentes a films con espesores tan bajos como los estudiados en el

presente trabajo ($<50 \mu\text{m}$) [56]. Para un film de PET con espesores del mismo rango que los estudiados para el H0 y EPBC, MasPOCH *et al.* [71] obtuvieron una tendencia relativamente similar, aunque si bien bw_p disminuía con t , w_e era independiente del espesor, tal y como se puede ver en la Fig. 5.42. Sin embargo, otros investigadores han encontrado tendencias bastante distintas. Por ejemplo, con films de policarbonato (PC) en el rango de 175 a 520 μm , Hashemi [3] observó un incremento de w_e y una reducción de bw_p con un aumento del espesor. Con films de PEEK en el rango de 100 a 265 μm [51], presentó unos resultados en los que w_e disminuía ligeramente y bw_p aumentaba muy claramente con un incremento del espesor. Este mismo autor estudió también la influencia de esta variable con films de mezclas PBT/PC en el rango 175-250 μm [4], encontrando un ligero incremento de w_e con t y un valor de bw_p constante en este rango. En un rango mucho más amplio de espesor (de 0,54 hasta 6,05 mm), Karger-Kocsis encontró que, para un PET amorfo, w_e era independiente del espesor y bw_p aumentaba con esta variable.

Todo ello indica la complejidad del estudio de la influencia del espesor que, como se ha visto, puede interaccionar también con otras influencias de tipo morfológico de forma simultánea a las que se atribuyen al estado de tensiones. En este sentido, puede ser interesante profundizar en el estudio de la influencia de esta variable, combinando los resultados de los ensayos de fractura con la análisis morfológico y fractográfico del material.

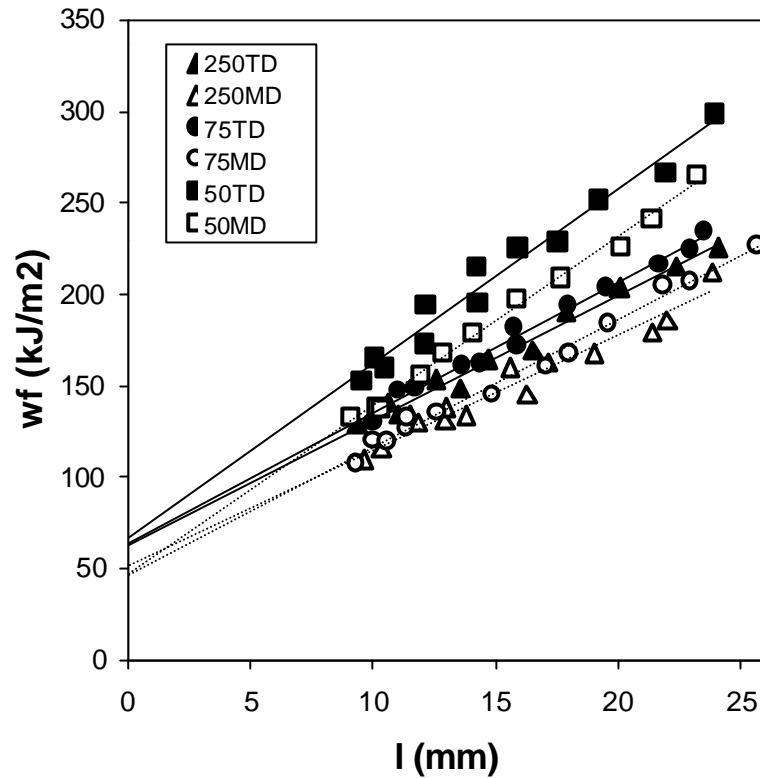


Fig. 5.42. Gráfico de w_f frente a l para film de PET amorfo con diferentes orientaciones (MD y TD) y espesores (indicados en mm en el gráfico) [71].

5.3.3 Efecto de la velocidad de ensayo en el rango estático

La influencia de la velocidad de ensayo fue investigada en los films del iPP EX de $100\ \mu\text{m}$ de espesor, con $W=Z=60\ \text{mm}$. En la Fig. 5.43 se puede observar el efecto de la velocidad, que es coherente con lo que fue observado para los ensayos de tracción (ver sección 5.2.2). A medida que v aumenta, la carga máxima y la pendiente inicial aumentan, y la elongación total se reduce.

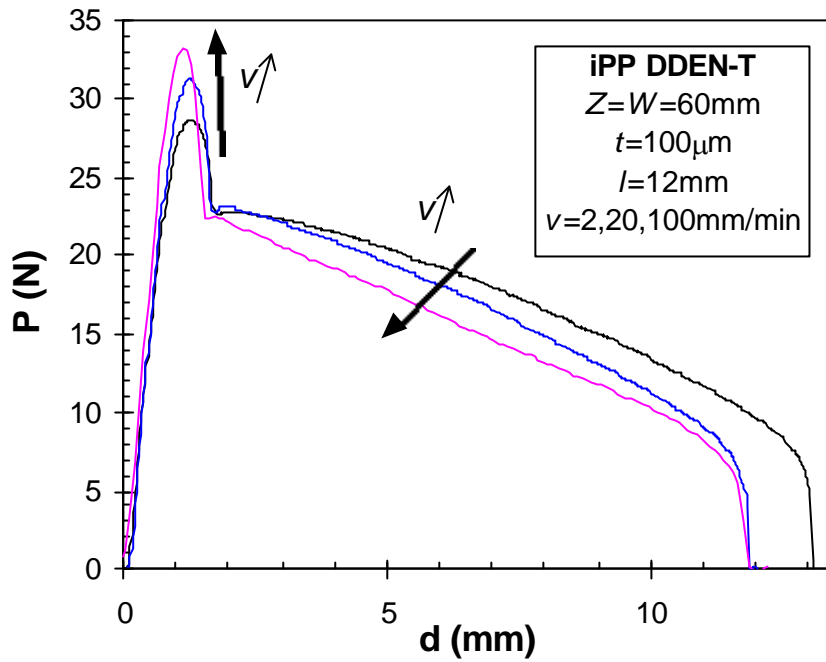


Fig. 5.43. Variación de las curvas carga-desplazamiento con la velocidad de ensayo para el homopolímero iPP EX.

En la Fig. 5.44-a, se muestran las representaciones para el cálculo de los parámetros de fractura, donde los símbolos llenos representan valores de energía obtenidos con ensayos realizados en condiciones de *tensión plana*, mientras que los símbolos vacíos son puntos correspondientes a un estado *mixto* de tensiones. La distinción entre los puntos obtenidos en cada estado de tensiones se ha llevado a cabo mediante la aplicación del criterio de Hill [89].

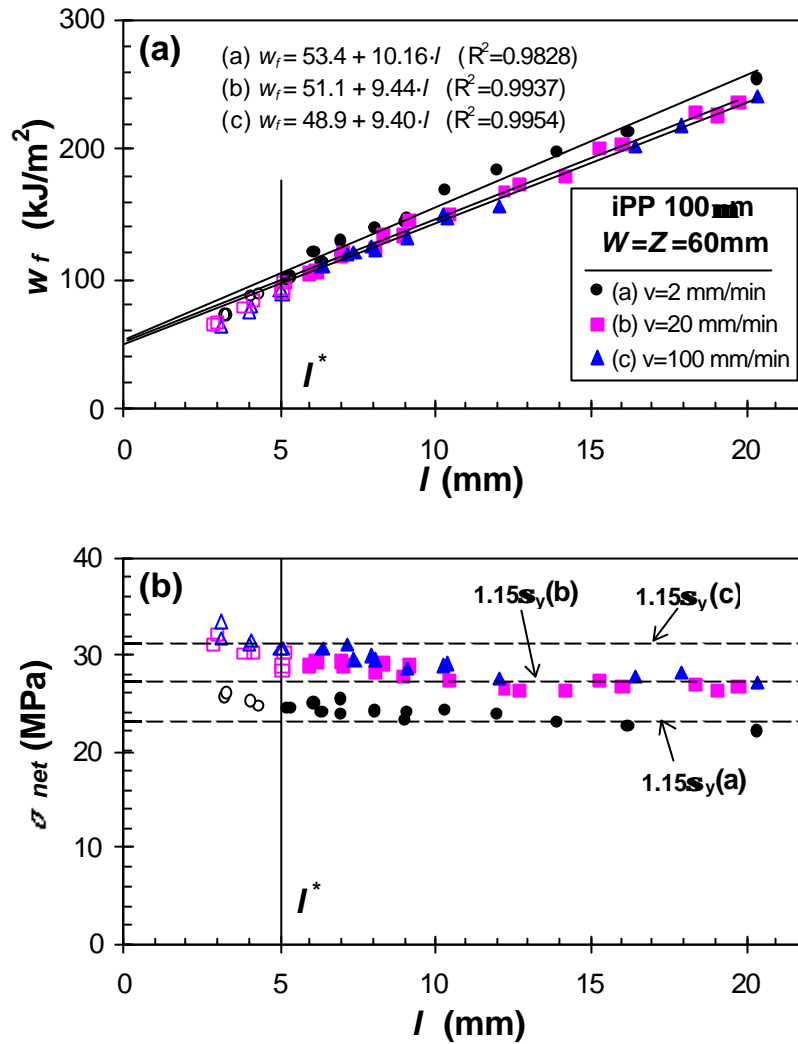


Fig. 5.44. Representación de (a) w_f y (b) s_{net} en función de l para el material iPP EX, a partir de ensayos EWF realizados a las velocidades de 2, 20 y 100 mm/min.

Al representar s_{net} frente a l (Fig. 5.44-b), se puede ver que el cambio de estado de tensiones ocurre para una longitud de ligamento de $l^* \approx 5-6$ mm. Las líneas de regresión de los puntos en *tensión plana* permiten calcular los valores de w_e y bw_p que se indican en la Tabla 5.13. Se puede ver que ambos parámetros disminuyen con un incremento de v , indicando que el material es ligeramente menos tenaz a mayores velocidades. Aunque este resultado puede relacionarse con la naturaleza viscoelástica de los polímeros, la diferencia es tan poco significativa que se concluye que el rango de velocidades escogidas es demasiado reducido para poder determinar su influencia sobre las propiedades de fractura (la diferencia podría atribuirse al error experimental), y deberían explorarse los cambios

producidos en un rango mayor de velocidades, por ejemplo alcanzando velocidades de impacto.

Es interesante resaltar que la dependencia de las propiedades de fractura con la velocidad es una característica propia del material, ya que, por ejemplo, en otros materiales poliméricos se ha observado una mayor variación con la velocidad en un rango muy similar al estudiado en este trabajo. Por ejemplo, Karger-Kocsis y Czigány encontraron, para films de PET, que w_e era independiente de la velocidad, mientras que bw_p variaba considerablemente en el rango 1-20 mm/min (aumentando con la velocidad de ensayo) [7]. Otros investigadores han llegado a resultados similares a los presentados en este trabajo, sin una variación clara de w_e y de bw_p en los rangos estudiados [47, 52, 53]. Muy recientemente, Ching *et al.* han aplicado el método EWF en un rango muy amplio de velocidades (desde 1 mm/min hasta 3,7 m/s) para planchas de UHMWPE (polietileno de masa molecular ultra alta) [46]. Si bien la probeta que han usado es distinta para las condiciones estáticas que para las de impacto, los resultados pueden dar una buena indicación del efecto de la velocidad, existiendo una clara disminución de w_e y una tendencia opuesta de bw_p con el incremento de v .

Tabla 5.13. Parámetros EWF en función de la velocidad de ensayo para el EX (100 mm).

v (mm/min)	w_e (kJ/m ²)	bw_p (MJ/m ³)
2	53.4 ± 3.9	10.16 ± 0.37
20	51.1 ± 2.4	9.44 ± 0.19
100	48.9 ± 2.4	9.40 ± 0.20

5.3.4 Separación de las contribuciones energéticas de fractura

En la Fig. 5.45, se esquematiza el método propuesto en este trabajo para la separación de la contribución de los diferentes procesos de disipación de energía. Se dividió el trabajo total W_f en dos términos, W_I y W_{II} , mediante una recta paralela a la pendiente inicial de la curva, para sustraer la energía elástica almacenada de la energía total invertida hasta el punto de inicio de la propagación, que en realidad se libera durante la fase de propagación (la fractura es estable hasta el final), siguiendo el método de partición propuesto por Mai *et al.* [39]. Para comprobar que este tipo de partición refleja

adecuadamente el comportamiento real, se verificó si el recorrido de las curvas de descarga era paralelo a la pendiente inicial. En la Fig. 5.46 se pueden ver los *recorridos* de las curvas de descarga que, efectivamente, en su parte inicial, son paralelos a la curva (en su parte elástica), aunque por el efecto de la naturaleza viscoelástica del polímero se pierde este paralelismo a cargas bajas.

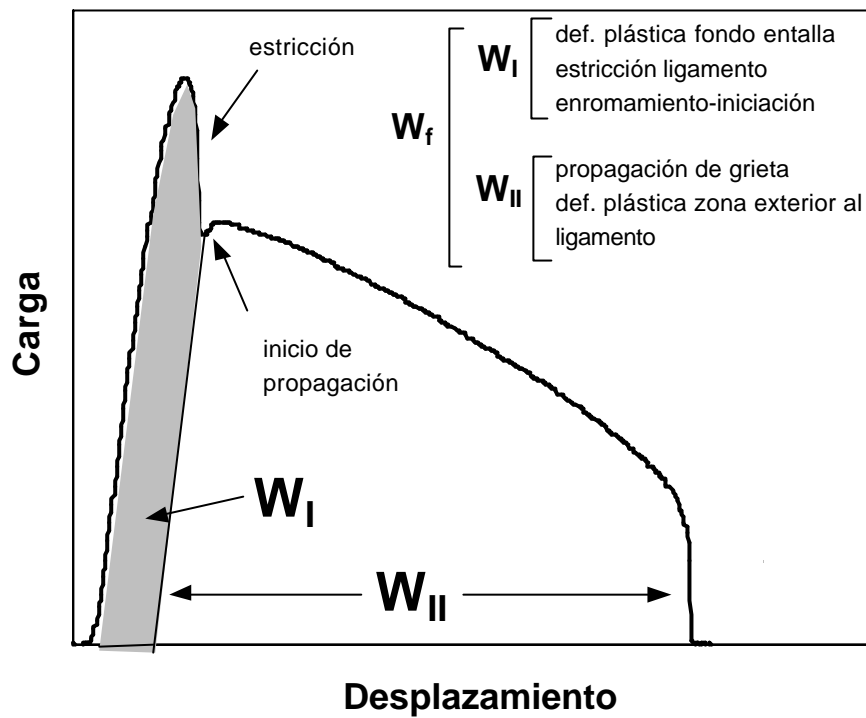


Fig. 5.45. Representación esquemática de la separación energética propuesta en este trabajo para determinar las contribuciones de los distintos procesos involucrados durante el proceso de fractura.

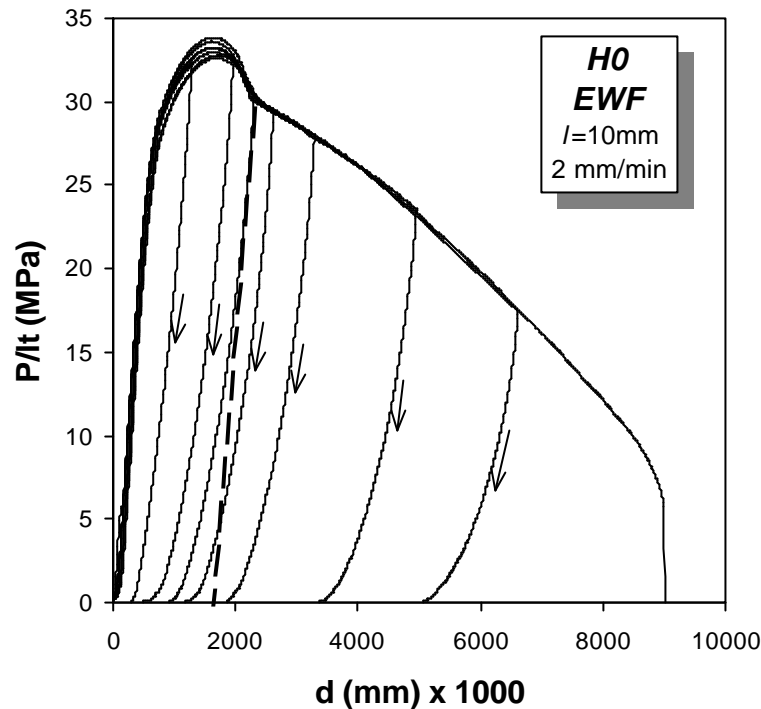


Fig. 5.46. Curvas carga-desplazamiento obtenidas con un film de iPP H0 en el que se presentan las curvas correspondientes a muestras que se han ensayado hasta distintos puntos del proceso de fractura y posteriormente descargado (carga y descarga a 2 mm/min).

Es importante destacar que en los trabajos mencionados de Karger-Kocsis [60, 61, 66, 149], la separación se hace mediante una línea vertical que por lo tanto incluye la energía elástica almacenada en el término W_I (Fig. 5.47). En los trabajos citados, el autor a la primera parte le llama W_y (de *yielding*) y W_n (de *necking*), ya que realiza la partición en el máximo de la curva y por lo tanto todavía no se ha producido la estricción del ligamento. En el caso de este trabajo, se ha considerado que el término W_I incluye procesos irreversibles de iniciación tales como enromamiento, cedencia y estricción localizada, mientras que W_{II} incluye energía invertida en propagación de grieta y estricción generalizada. Se calculan w_I y w_{II} de forma análoga al cálculo de w_f (dividiendo los términos W_I y W_{II} por $l \cdot t$), y se representan frente a l , para calcular la regresión lineal que mejor ajusta a los puntos, tanto en la región de *tensión plana* como en la de *modo mixto*. Así, se calculan para cada serie tres regresiones lineales en *tensión plana* y tres en *modo mixto*, y para cada una de ellas se obtienen un término esencial y uno no-esencial. Los superíndices "I" y "II" se han usado para denominar los parámetros obtenidos de los diagramas w_I-l y $w_{II}-l$ respectivamente. Adicionalmente, los datos de modo mixto tienen un símbolo "m".

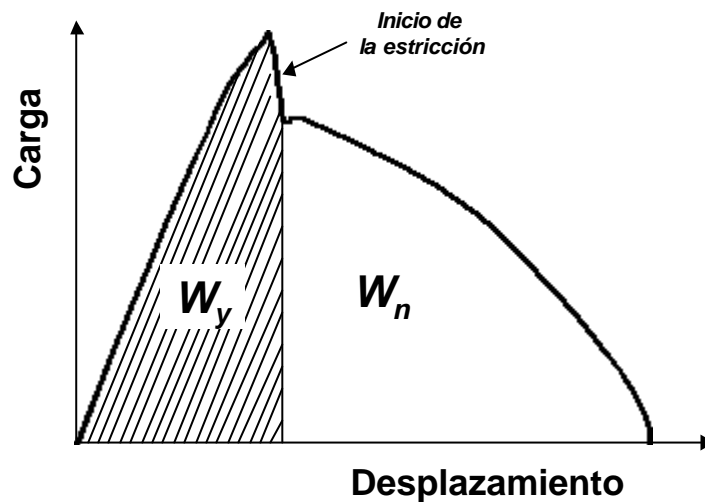


Fig. 5.47. Esquema de la partición energética realizada por Karger-Kocsis. Tomado y adaptado de la referencia [61].

Este método de separación de contribuciones energéticas fue aplicado al material iPP (EX) con un espesor de $100\ \mu\text{m}$, realizándose los ensayos a tres velocidades distintas de separación de mordazas (2, 20 y $100\ \text{mm/min}$) en probetas de $Z = 60\ \text{mm}$, y con longitudes distintas (40, 60, 80 y $120\ \text{mm}$) a una velocidad de $20\ \text{mm/min}$. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

5.3.4.1 Influencia de la longitud de probeta

En la Fig. 5.48 se presentan los diagramas EWF obtenidos para una de las series ($Z = 60\ \text{mm}$, $v = 20\ \text{mm/min}$), en la que se aprecian tendencias altamente lineales. Se puede observar en la Tabla 5.14 que los valores en *tensión plana* son muy similares para los distintos valores de Z , exceptuando el de $120\ \text{mm}$ (probablemente influenciado por el fenómeno de ondulación descrito en la sección 5.2.2), mientras que en los de *modo mixto* existe más dispersión. Sin embargo, esta dispersión es razonable teniendo en cuenta que el número de probetas de *modo mixto* es mucho menor que el de *tensión plana*. Se puede afirmar con bastante seguridad que los parámetros de iniciación y de propagación, al menos en *tensión plana*, no dependen de Z en

el rango 40-80 mm. Con los pocos puntos disponibles en *modo mixto*, es difícil concluir que existe una dependencia de estos parámetros con Z.

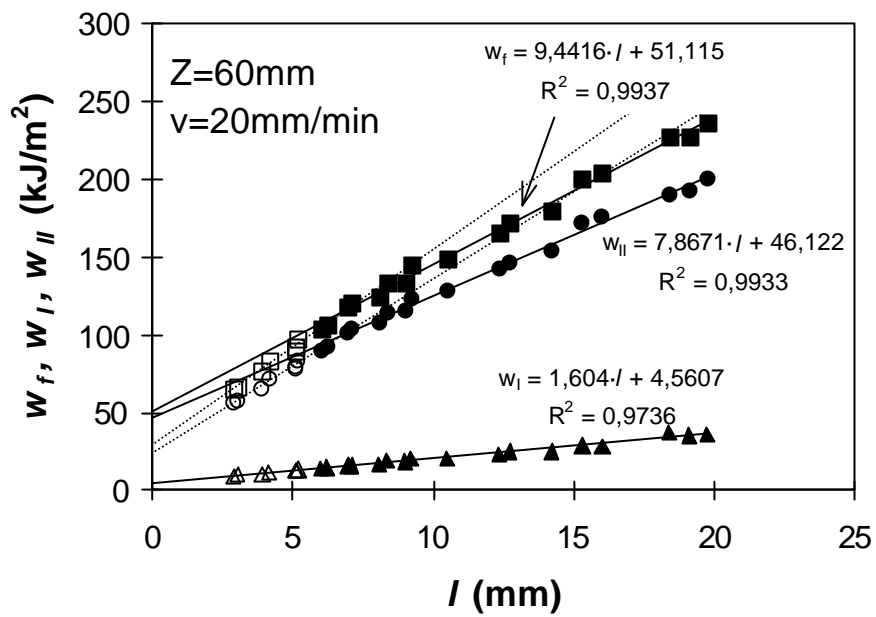


Fig. 5.48. Representación de w_f , w_I , y w_{II} frente a l para la serie $Z = 60 \text{ mm}$ y $v = 20 \text{ mm/min}$ del homopolímero iPP EX con $t = 100 \text{ mm}$ (■: w_f - l ; ▲: w_I - l ; ●: w_{II} - l ; símbolos llenos y líneas continuas para tensión plana, símbolos vacíos y líneas discontinuas para modo mixto).

Tabla 5.14. Parámetros EWF obtenidos variando Z , a $v = 20 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, y variando v , con $Z = 60\text{mm}$ (unidades: w_e [kJ/m^2], βw_p [MJ/m^3], Z [mm], v [$\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$]). Se muestran el coeficiente de regresión (R) y los límites de confianza del 95% (entre paréntesis).

Estado de tensiones		Global			Iniciación (I)			Propagación (II)		
Tensión plana	Z	w_e	βw_p	R	w_e^I	βw_p^I	R	w_e^{II}	βw_p^{II}	R
	40	48.7 (3.4)	9.77 (0.29)	0.995	4.57 (1.41)	1.73 (0.13)	0.972	44.5 (2.8)	7.98 (0.25)	0.994
	60	51.1 (2.4)	9.44 (0.19)	0.997	4.56 (0.86)	1.60 (0.07)	0.987	46.1 (2.1)	7.87 (0.17)	0.997
	80	47.6 (3.9)	9.63 (0.32)	0.994	4.22 (0.85)	1.67 (0.07)	0.993	43.5 (3.3)	7.96 (0.28)	0.993
	120	51.7 (2.6)	9.28 (0.22)	0.997	6.07 (0.24)	1.74 (0.02)	0.999	47.0 (1.8)	7.34 (0.16)	0.998
	v	w_e	βw_p	R	w_e^I	βw_p^I	R	w_e^{II}	βw_p^{II}	R
	2	53.4 (3.9)	10.16 (0.37)	0.991	4.24 (0.61)	1.60 (0.06)	0.992	49.0 (3.6)	8.58 (0.34)	0.990
	20	51.1 (2.4)	9.44 (0.19)	0.997	4.56 (0.86)	1.60 (0.07)	0.987	46.1 (2.1)	7.87 (0.17)	0.997
	100	48.9 (2.4)	9.40 (0.20)	0.998	7.98 (0.97)	1.51 (0.08)	0.986	40.9 (2.1)	7.89 (0.18)	0.997
	Modo mixto	Z	$w_{e,m}$	$\beta w_{p,m}$	R	$w_{e,m}^I$	$\beta w_{p,m}^I$	R	$w_{e,m}^{II}$	$\beta w_{p,m}^{II}$
40		22.7 (4.5)	14.63 (1.15)	0.998	3.97 (0.92)	1.70 (0.23)	0.965	18.7 (3.7)	12.93 (0.93)	0.989
60		28.6 (4.3)	12.61 (1.01)	0.984	4.85 (0.83)	1.53 (0.19)	0.962	23.4 (3.3)	11.20 (0.77)	0.988
80		27.0 (4.3)	12.57 (1.03)	0.987	7.24 (2.17)	1.08 (0.51)	0.722	19.8 (3.0)	11.49 (0.71)	0.992
120		23.9 (2.8)	13.30 (0.67)	0.995	4.61 (0.66)	1.87 (0.16)	0.986	19.3 (2.3)	11.43 (0.54)	0.995
v		$w_{e,m}$	$\beta w_{p,m}$	R	$w_{e,m}^I$	$\beta w_{p,m}^I$	R	$w_{e,m}^{II}$	$\beta w_{p,m}^{II}$	R
2		20.5 (7.7)	15.71 (2.04)	0.983	3.56 (3.09)	1.56 (0.81)	0.805	17.0 (5.1)	14.15 (1.34)	0.991
20		28.6 (4.3)	12.61 (1.01)	0.984	4.85 (0.83)	1.53 (0.19)	0.962	23.4 (3.3)	11.20 (0.77)	0.988
100		21.7 (4.1)	13.47 (0.98)	0.989	6.44 (1.30)	1.76 (0.31)	0.942	15.3 (3.2)	11.71 (0.77)	0.991

5.3.4.2 Influencia de la velocidad

El efecto de incrementar la velocidad se muestra en la Fig. 5.49. Para preservar la claridad de la Figura, no se han representado los datos de modo mixto, aunque se pueden ver los resultados en la Tabla 5.14. En esta tabla, se puede observar que aunque los parámetros globales de *tensión plana* (w_e , bw_p) no se ven muy afectados por las variaciones de v (tal y como se ha discutido en la Sección 5.3.3), la partición energética revela que existe una mayor dependencia con la velocidad de las contribuciones por separado de iniciación y propagación. Mientras que w_e^I aumenta con v (hasta un 40 %), w_e^{II} disminuye (hasta un 11 %). Esto indica que, a medida que la velocidad de deformación aumenta, la contribución para la energía disipada en la zona de proceso (FPZ) es mayor para la iniciación y menor para la propagación. No obstante, también podría atribuirse al error experimental en la partición de la energía total. En cuanto al término plástico, bw_p parece disminuir ligeramente tanto en la iniciación como en la propagación a medida que v aumenta.

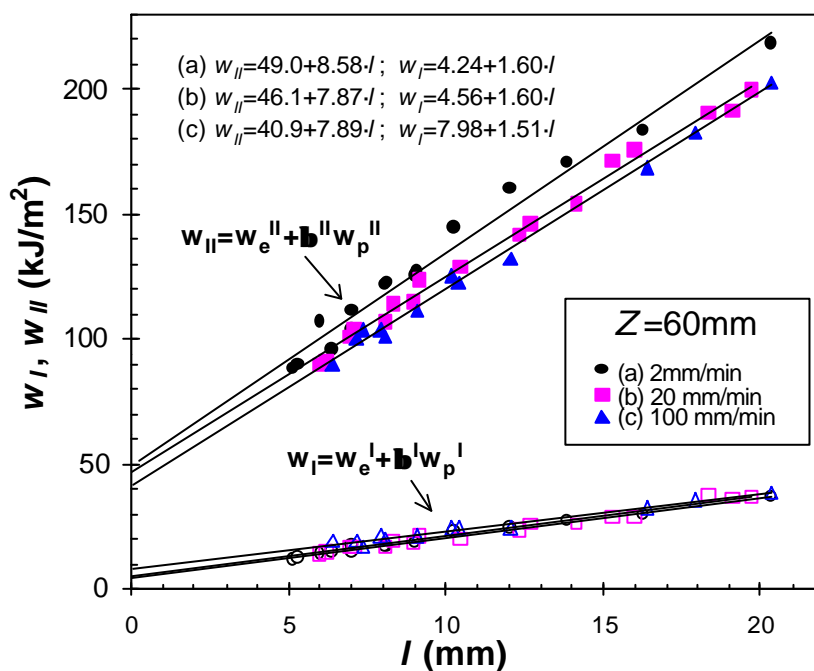


Fig. 5.49. Representación de w_I , w_I , y w_{II} frente a l para el homopolímero iPP EX con $t = 100 \text{ mm}$ a diferentes velocidades de ensayo (■: 2 mm/min; ▲: 20 mm/min; ●: 100 mm/min).

5.3.4.3 Discusión

Es obvio que cuando se realiza la partición energética, la suma de w_e^I y w_e^{II} tiene que ser igual a w_e , lo que se ha comprobado tanto en *tensión plana* como en *modo mixto*. Lo mismo ocurre con el término plástico, bw_p . Así, se puede calcular que de los aproximadamente 50 kJ/m² del término global w_e (*tensión plana*), un 9 % se consume durante la iniciación, y el resto durante la fase de propagación. Para bw_p , que tiene un valor de aproximadamente 9.5 MJ/m³, 17 % de esta energía se invierte en la fase I y el resto en la fase II. Se concluye que la fase II (propagación de grieta y estricción generalizada alrededor del ligamento) involucra mucha más energía que la fase I. De hecho, sería interesante también comparar los términos w_p en lugar de los productos bw_p , debido a que no hay razón por la que los factores b^I (factor de forma de la zona en cedencia) y b^{II} (factor de forma de la zona en estricción) deban ser iguales al referirse a procesos distintos, aunque este aspecto no se ha estudiado en el marco de este trabajo.

Por otro lado, es lógico preguntarse porque las relaciones de w_I y w_{II} con l deben que ser lineales. Siguiendo la teoría de Cotterell y Reddel [2], y haciendo la suposición de que la dependencia es lineal (al menos en *tensión plana*), implicaría que w_e^I y w_e^{II} representan el trabajo específico disipado solamente en la FPZ, y w_p^I y w_p^{II} en la OPZ. El análisis de las contribuciones energéticas de la fase II es bastante simple: w_e^{II} se asocia a la propagación de grieta, y w_p^{II} a la creación de la zona plástica en estricción. Sin embargo, el análisis en la fase I es más difícil, ya que teniendo en cuenta que w_I es la disipación durante la cedencia, estricción localizada y enromamiento del ligamento, cuáles de estos procesos disipativos de energía pueden atribuirse a cada término? Se ha considerado que hay tres posibilidades:

- 1) que todo el trabajo se pueda relacionar con la zona FPZ;
- 2) que la cedencia se relacione con w_p^I y la estricción con w_e^I ;
- 3) que el modelo tome en consideración todos los procesos de forma global, y no se puede aplicar a w^I tal y como se aplica a w_I .

Respondiendo a la cuestión planteada, no todas las contribuciones de la fase I pueden asociarse a la FPZ, ya que la pendiente de las regresiones w^I/l no es despreciable (esta fue la suposición realizada por otros autores previamente [42, 50]), por lo tanto se debe descartar. A la vista de los resultados obtenidos, es difícil optar categóricamente entre la segunda y la tercera suposición, ya que la alta linealidad de la dependencia de w^I con l

parece sugerir desde un punto de vista empírico que el modelo es aplicable, aunque no es posible afirmar con certeza absoluta que ésta sea la realidad. Para abordar este problema, nos referiremos de ahora en adelante a los distintos fenómenos de cedencia, estricción localizada y enromamiento como “mecanismos de iniciación”.

También es interesante analizar la influencia de la transición de un estado de *tensión plana* a uno de *modo mixto* sobre los diagramas de w_I-l y $w_{II}-l$. Cuando la longitud del ligamento se reduce, los valores de w_f caen por debajo de la regresión lineal de *tensión plana* para un valor de aproximadamente 6 mm (ver símbolos \square en la Fig. 5.48), indicando que las condiciones de *modo mixto* prevalecen en el rango $l < 6$ mm. Esto también sucede para las series de $w_{II}-l$ (ver símbolos \circ en la Fig. 5.48). En cambio, los datos de w_I no parecen estar sujetos a esta transición, como puede verse claramente en la Fig. 5.50-a (se ha ampliado el eje para una mejor apreciación que en la Fig. 5.49). Esto sugiere que la energía consumida en los procesos de disipación energética de la fase I es independiente del estado de tensiones. Este resultado es sorprendente, ya que el análisis basado en la teoría de Hill [89] toma la tensión máxima (que ocurre en la fase I) como el criterio que indica el estado de tensiones del ligamento, como se muestra en la Fig. 5.50-b, donde se puede apreciar que la tensión neta máxima aumenta sensiblemente cuando prevalecen las condiciones de *modo mixto* (esta observación se refuerza con la caída de los puntos de w_f para $l < 6$ mm (Fig. 5.48). Estas consideraciones llevan a la conclusión que, aunque el estado de tensiones modifica la tensión máxima, no alteran la energía disipada en esta fase, lo que presenta un interés particular ya que w_e^I y $b^I w_p^I$ podrían caracterizar el material independientemente del estado de tensiones.

Una cuestión sugerida por Karger-Kocsis *et al.* [61] es si la similitud que ellos encontraron entre los valores de w_e^I y $w_{e,m}$ (o $w_{I,e}$ siguiendo la nomenclatura clásica) era fortuita o no. Argumentaban que, a medida que el espesor aumenta, las condiciones de *deformación plana* prevalecen y por lo tanto el trabajo de estricción se reduce frente al de cedencia (el de propagación frente al de iniciación según la nomenclatura del presente trabajo). En el caso de este trabajo, las condiciones que prevalecen son las de *tensión plana* debido al reducido espesor de los films (100 μm), y se obtienen valores claramente diferentes ($w_e^I \approx 4.5 \text{ kJ/m}^2$, $w_{e,m} \approx 25 \text{ kJ/m}^2$). No obstante, pensamos que es difícil que el valor de $w_{e,m}$ calculado de esta forma pueda representar un valor de *deformación plana* pura, ya que la ordenada en el

origen depende del número de puntos usados para la extrapolación (la tendencia no es lineal en este rango), de los valores de l de los datos seleccionados y del valor de l en que la transición ocurre. Además, debe tenerse en cuenta que el error experimental aumenta de forma importante cuando se trabaja con probetas con longitudes de ligamento pequeñas.

En relación con estas consideraciones, se valoran los resultados relativos a w_e^l como interesantes, y quizás debería llevarse a cabo una exploración más detallada, especialmente para determinar si el valor de w_e^l es similar al de J_{Ic} en *deformación plana*.

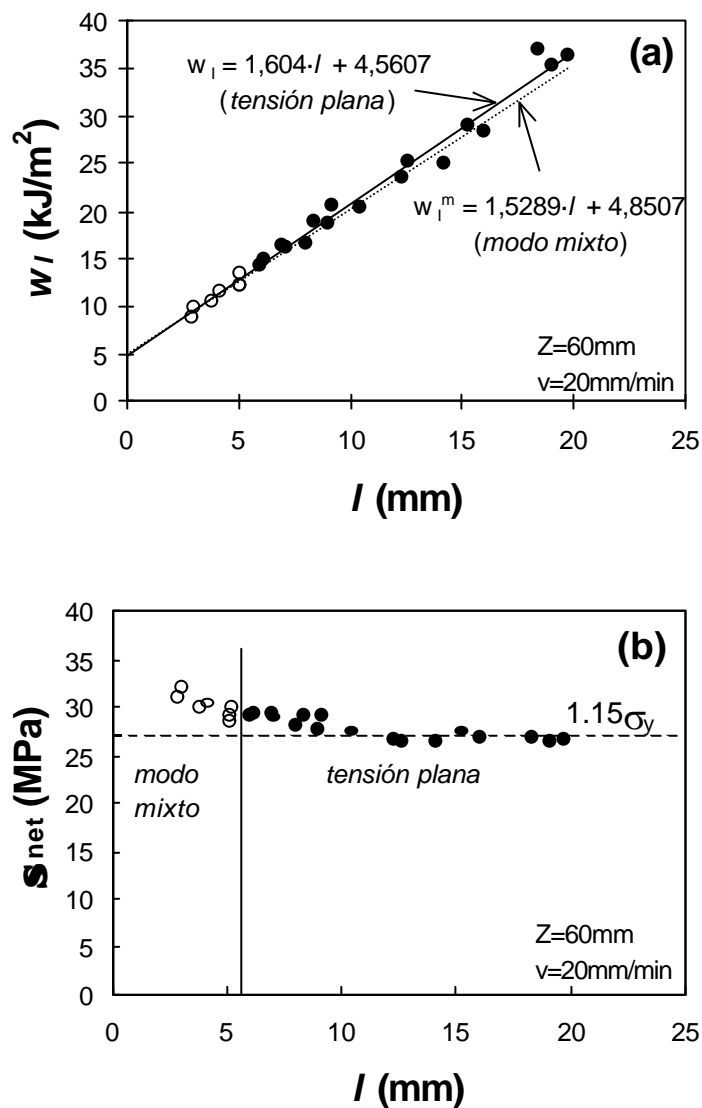


Fig. 5.50. Variación de w_I frente a l para el iPP EX ($\xi = 100 \mu\text{m}$). ● (y líneas continuas): tensión plana; ○ (y líneas discontinuas): modo mixto.

5.3.5 Aplicación del EWF en modo de fractura de desgarro

Como introducción a este subcapítulo, es importante resaltar que este apartado presenta únicamente una serie de resultados y métodos preliminares, que en futuros trabajos deberían ser profundizados y contrastados. Sin embargo, el interés de los desarrollos que, paralelamente al resto del estudio en modo I, se han realizado en el caso de modo III, han suscitado la posibilidad de ser incluidos en esta tesis doctoral.

En este sentido, en esta sección se presentan los resultados preliminares que hacen referencia a la aplicación de los métodos propuestos en la sección 2.3.8 para la configuración de desgarro en probetas del tipo *trouser*, en los materiales H0, C1 y C3. Se han investigado estos métodos estudiando el efecto de cambiar distintas variables, como son la longitud de ligamento, el espesor, la velocidad de ensayo y la restricción externa del tamaño de la OPZ.

5.3.5.1 Comportamiento de desgarro

Durante los ensayos de desgarro, se observó el fondo de entalla mediante una lupa binocular. Se puede afirmar que, aunque durante el ensayo la geometría debería ser teóricamente en modo III, la fractura ocurre localmente en un modo mucho más próximo a modo I, debido básicamente a la importante deformabilidad de la probeta en la zona alrededor del fondo de entalla, tal y como se ilustra en la Fig. 5.51.

En la Fig. 5.52 se muestran las curvas carga-desplazamiento obtenidas a 50 mm/min con el material C1. Como se ha expuesto en la sección 2.3.8, se observa que la carga máxima, a partir de la cuál se obtendría G_c (ecuación 2.36) depende de la longitud de ligamento, lo que llevaría a obtener distintos valores de tenacidad en desgarro si se aplicara directamente el método basado en la carga máxima, según los valores de l escogidos.

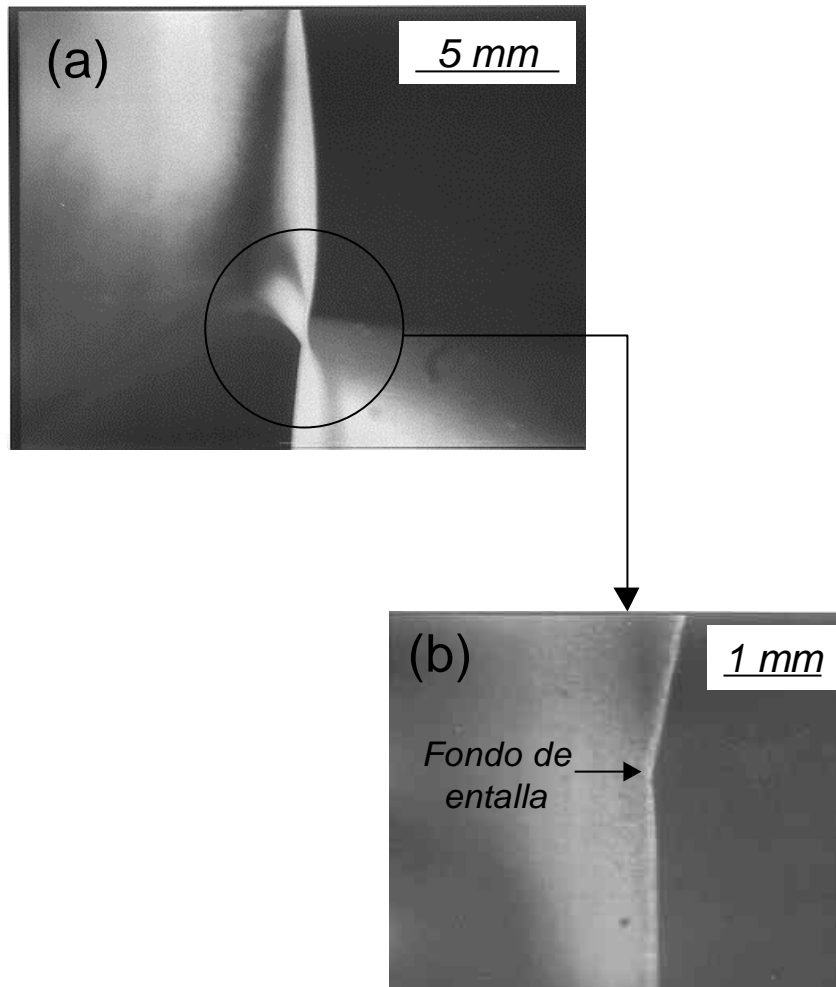


Fig. 5.51. Fotografías del fondo de entalla de una probeta de desgarro del material C1 de 90 μm de espesor durante la aplicación de la carga.

La cuestión de por qué la carga aumenta con el avance de la propagación es interesante pero no obvia, aunque está claro que se puede relacionar con el aspecto de la OPZ (Fig. 5.53), que presenta una geometría con una anchura creciente con el avance de la propagación. Esto sugiere que, a medida que avanza el proceso de fractura, el tamaño de la OPZ es mayor, involucrando una mayor cantidad de material deformado plásticamente y por lo tanto de energía plástica, que va ligada a una mayor fuerza necesaria para continuar la propagación. Ciertamente, existe una clara relación entre la carga y la anchura de la OPZ (h), ya que cuando se alcanza un nivel estacionario de carga (a partir de $l = 50-60$ mm en la Fig. 5.52), se estabiliza el valor de h (Fig. 5.53).

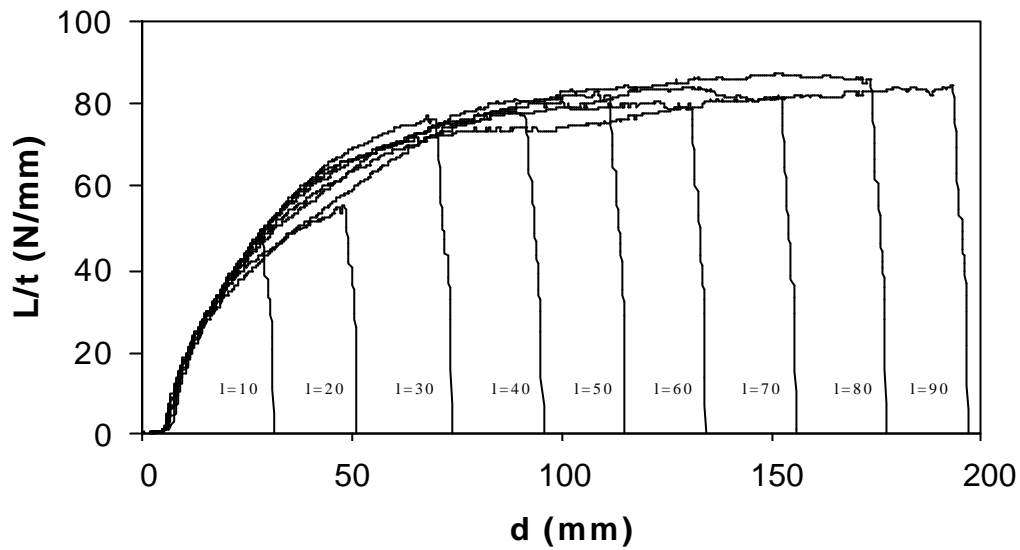


Fig. 5.52. Curvas carga-desplazamiento obtenidas en configuración de desgarro para el material C1 a 50 mm/min (90 μm de espesor).

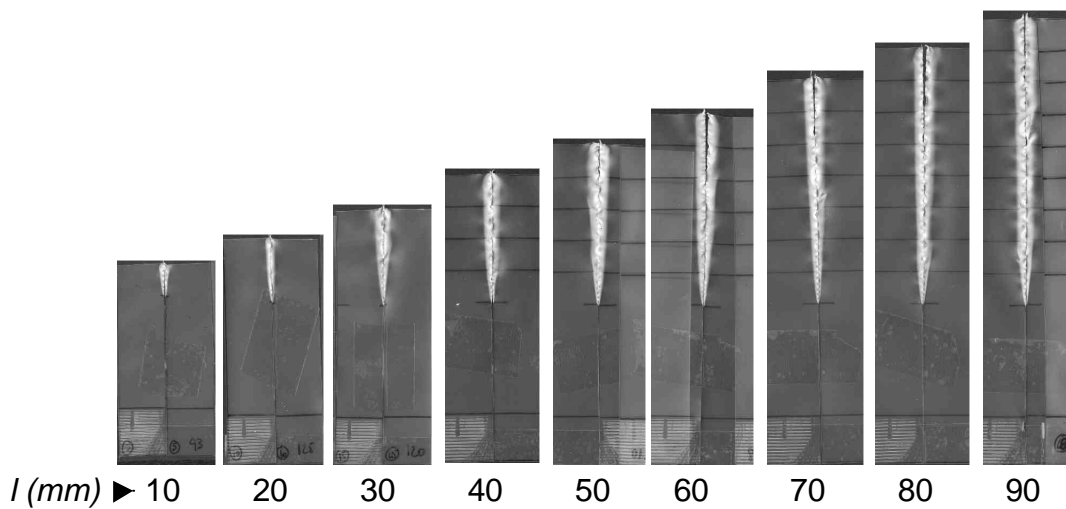


Fig. 5.53. Fotografías de las probetas de desgarro después del ensayo del material C1 correspondiente a la figura anterior, en las que se aprecia claramente la OPZ debido al emblanquecimiento por tensión.

5.3.5.2 Influencia de la longitud de ligamento

Se aplicó el método de la zona A (en el que se toma el rango de l en el que h es variable, ver sección 2.3.8.1) a los materiales H0, C1 y C3 con $t = 90 \mu\text{m}$, recocidos 1 h a 120°C .

Para el material C1, las longitudes de ligamento estaban comprendidas entre 2 y 90 mm, aunque la mayoría tenían $l < 40$ mm, ya que era el rango en el que se había observado en unos ensayos previos que podía aplicarse el método de la zona A. Para el material H0, l varió entre 2 y 40 mm, mientras que para el material C3, los valores oscilaron entre 2 y 22 mm. Para el material C3, la razón para un rango de l tan reducido reside en que este material presenta un comportamiento en que la carga se estabiliza muy rápidamente (alrededor de 8 mm), y el modelo de la zona A no se puede aplicar a ligamentos superiores.

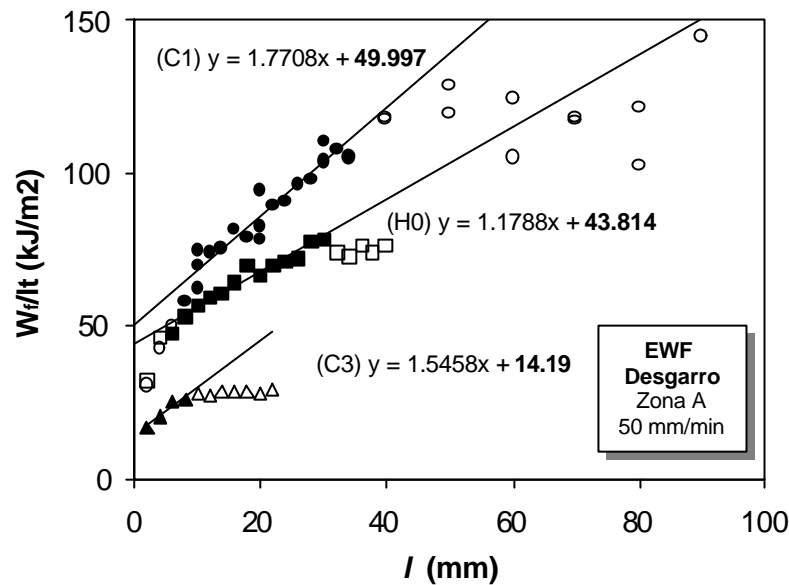


Fig. 5.54. Representación de w_f en función de l , en configuración de desgarro, para los materiales H0 (■), C1 (●) y C3 (▲) con 90 mm de espesor, recocidos a 120 °C, y ensayados a una velocidad de 50 mm/min. Nota: las regresiones lineales se han calculado únicamente con los puntos llenos.

En la Fig. 5.54, se muestran los resultados obtenidos aplicando el modelo de la zona A. Se observa que este gráfico es un reflejo del comportamiento a desgarro de los distintos materiales, en el que se aprecia que el trabajo específico de fractura es variable en un rango de l limitado. A partir del límite superior de este rango, el valor de w_f se estabiliza debido a que corresponde a la estabilización de la carga (la fractura ocurre en la zona B). También es interesante observar que para pequeños valores de l , la tendencia lineal se rompe, pudiéndose atribuir este resultado a los efectos de borde que ocurren en el tramo inicial de la propagación. Las regresiones lineales permiten obtener los valores de w_e de 44, 50 y 15 kJ/m² (aunque este último valor con

menos fiabilidad, debido al bajo número de puntos que se pudieron obtener) para los materiales H0, C1 y C3 respectivamente.

Los límites de l se tomaron en función de las siguientes consideraciones:

- la forma de la OPZ de las probetas después de ensayo, en el que se observó cuál era el rango de l en el que la OPZ tenía forma triangular, y para qué valor de l la anchura h se estabilizaba.
- el rango de l en el que los datos de w_f varían linealmente con l .

Con estos criterios, los límites de l se tomaron entre 4 y 8 mm para la longitud mínima (l'), y entre 35 y 40 para la longitud máxima (\hat{l}), exceptuando el material C3. Para el C3, \hat{l} fue de 8 mm.

Los resultados que se muestran en la Fig. 5.54 son relativamente próximos a los calculados en modo I con el método EWF, exceptuando el material C3, en el que se han encontrado valores mucho más bajos en desgarro que con probetas DDENT. Sin embargo, puede verse en la figura que el rango en el que se puede aplicar el método de la zona A es muy limitado, ya que la estabilización de la carga ocurre para ligamentos más pequeños (8-10 mm) en este material, comparado con los materiales H0 y C1.

5.3.5.3 Influencia del espesor

La influencia del espesor se investigó únicamente con el material C1R120, con espesores de 90 y 200 μm . Los resultados se presentan en la Fig. 5.55, donde se puede observar que el valor de w_e es inferior para el espesor de 90 μm , mientras que la pendiente es claramente superior para este espesor. Este último aspecto concuerda con las observaciones visuales de las muestras ensayadas, que indican que las muestras de mayor espesor tienen una anchura de la OPZ claramente inferior que en las más delgadas. Además, es muy interesante comparar estos resultados con los obtenidos con probetas DDENT (Tabla 5.12), ya que la tendencia es muy similar. Para probetas DDENT de este mismo material, también recocido a 120 °C, w_e también aumenta con el espesor, y también existe una clara disminución de la componente plástica. En el caso de probetas DDENT, los resultados de w_e son alrededor de un 15% inferiores que los que se obtienen con probetas de

desgarro, pasando de 43,8 a 51,7 kJ/m² al aumentar el espesor de 90 a 200 μm . Esto refuerza la idea que el método EWF en probetas de desgarro es válido y permite obtener propiedades comparables con las obtenidas con otras geometrías.

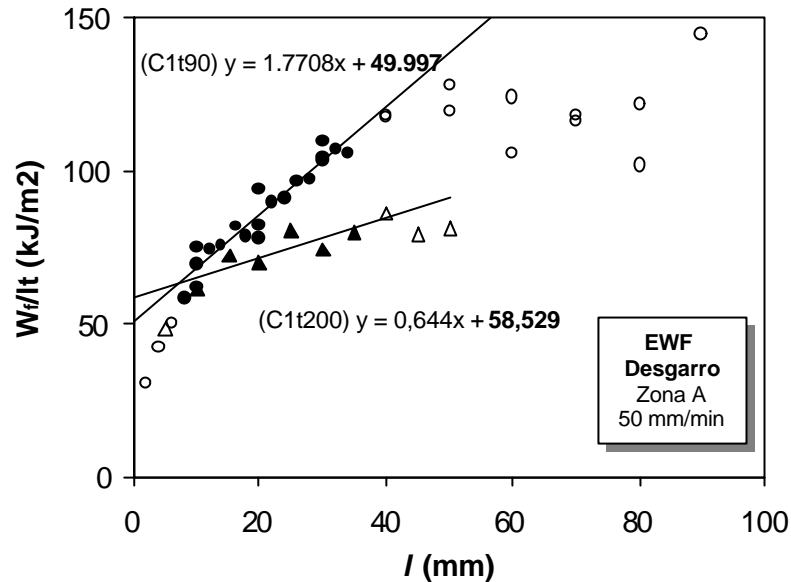


Fig. 5.55. Representación de w_f en función de l , en configuración de desgarro, para el material C1 con 90 (●) y 200 (▲) mm de espesor, recocidos a 120 °C, y ensayados a una velocidad de 50 mm/min. Nota: las regresiones lineales se han calculado únicamente con los puntos llenos.

5.3.5.4 Influencia de la velocidad de ensayo

En las Fig. 5.56 y Fig. 5.57, se muestra el efecto de la velocidad de ensayo sobre las curvas carga-desplazamiento en configuración de desgarro de los materiales C1 y C3, respectivamente. Las velocidades variaron entre 1 y 1000 mm/min, y las probetas tenían una longitud de ligamento de 40 mm. Es interesante observar que, a mayor velocidad, más rápidamente se estabiliza la carga máxima (a menores valores de propagación). Así, la zona A tiene una contribución importante en los ensayos a bajas velocidades, mientras que la fractura ocurre predominantemente en la zona B a velocidades más altas. La observación de las muestras después de ensayo concuerda con estas observaciones, tal y como se puede ver en la Fig. 5.58, donde se observa claramente que a medida que aumenta v , ocurren dos fenómenos que están íntimamente relacionados. Por un lado, la reducción de la anchura h de la OPZ, y, por el otro, la más rápida estabilización de la carga.

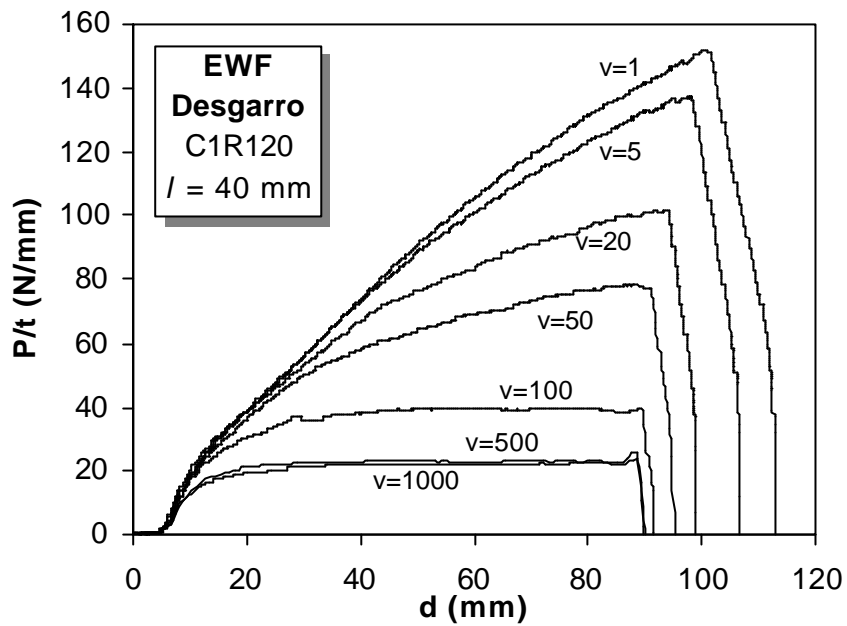


Fig. 5.56. Curvas de carga (normalizada por el espesor)-desplazamiento en configuración de desgarro para el material C1R120 ($t = 90$ mm) ensayado a distintas velocidades (se indican en el gráfico).

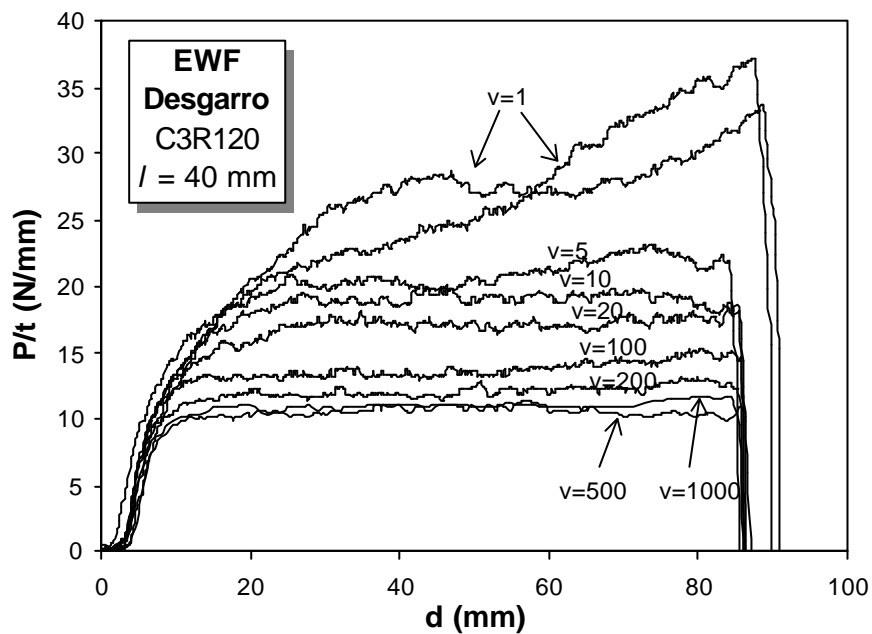


Fig. 5.57. Curvas de carga (normalizada por el espesor)-desplazamiento en configuración de desgarro para el material C3R120 ($t = 90$ mm) ensayado a distintas velocidades.

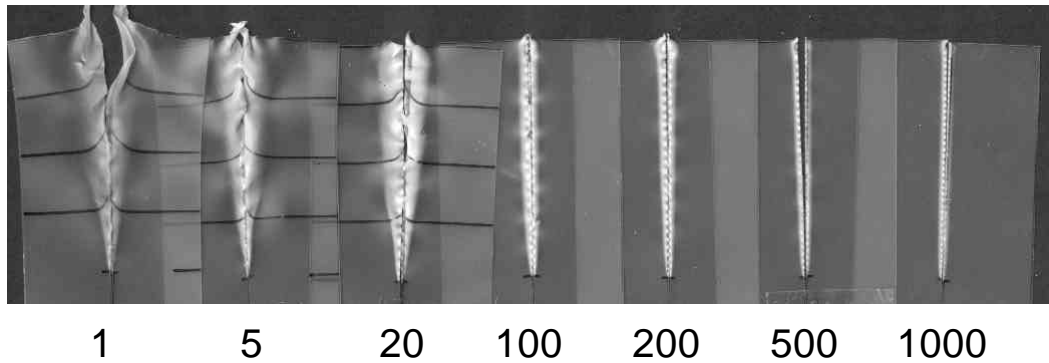


Fig. 5.58. Aspecto de las probetas del material C1 correspondientes a la Fig. 5.56, en las que se indica la velocidad de ensayo (en mm/min).

La ya mencionada diferencia entre los materiales C1 y C3 sobre su tendencia a llegar a la estabilización se aprecia muy claramente si se comparan las Fig. 5.56 y Fig. 5.57 (observar la diferencia de la escala del eje vertical), donde se aprecia que el fenómeno ocurre mucho antes para el material más rico en etileno, el C3. Para la longitud de ligamento de 40 mm, el C3 presenta estabilización de carga a 5 mm/min, mientras que para el C1 no ocurre hasta 100 mm/min. Este resultado es una muestra de la complejidad de establecer un ensayo de desgarro estándar que pueda ser usado para una variedad amplia de materiales poliméricos.

En relación con este resultado, otra cuestión interesante es la aplicación del modelo de la zona B (sección 2.3.8) en condiciones de velocidad variable, ya que, como puede verse en la ecuación 2.40, en este segundo modelo la variable es h . Por lo tanto, si se obtienen diferentes valores de la energía total de fractura con los correspondientes distintos valores de h , se puede representar w_f frente a h y obtener así w_e y w_p . No obstante, esto únicamente sería válido si w_e no variase con la velocidad en el rango estudiado. Aunque esta hipótesis es difícil de cumplir, es interesante realizar un estudio partiendo de ella, teniendo en cuenta, también, que para un material similar (iPP EX), se ha demostrado que w_e es muy poco sensible a la velocidad en el rango 2-100 mm/min (ver sección 5.3.3). En las Fig. 5.59 y Fig. 5.60, se pueden ver los gráficos de w_f frente a v para los materiales C1 y C3. Se puede observar que la forma de ambas tendencias es sigmoïdal, con, a altas velocidades (menores valores de h), una tendencia asintótica hacia 40-50 kJ/m² para el C1, y hacia 20 kJ/m² para el C3. En el límite, se podría considerar que el trabajo se disipa únicamente en la FPZ, ya que el tamaño h de la OPZ se reduciría a cero.

Estos resultados concuerdan bien con el valor de w_e calculado en la Fig. 5.54 para los mismos materiales. La razón por la cual no se representa el gráfico de w_f^B frente a h se encuentra en la dificultad de medir de forma precisa el valor real de h en las probetas ensayadas, aunque es obvio que, si se desarrollara un método estricto para medir h , sería la forma más exacta para determinar w_e en la zona B.

Asimismo, se ha calculado el valor de w_f^B según la ecuación 2.41 a cada velocidad, para los materiales C1 y C3. Se puede observar en la Fig. 5.61 la evolución de w_f^B con v , donde se observa una tendencia similar a la de las Fig. 5.59 y Fig. 5.60. Este resultado no debe sorprender, ya que, conceptualmente, tienen que ser idénticos si la proporción del proceso de fractura que ocurre en la zona A es despreciable comparada con la que ocurre en la zona B.

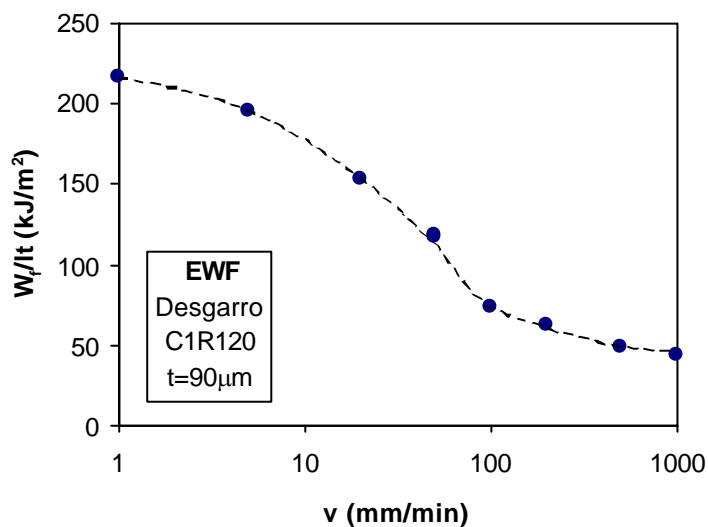


Fig. 5.59. Evolución de w_f frente a la velocidad de ensayo para el material C1R120, a partir de los resultados de los ensayos de desgarro.

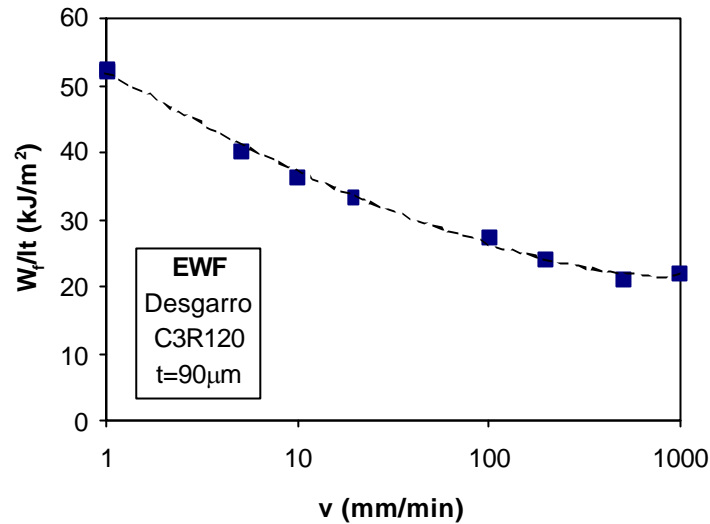


Fig. 5.60. Evolución de w_f frente a la velocidad de ensayo para el material C3R120, a partir de los resultados de los ensayos de desgarro.

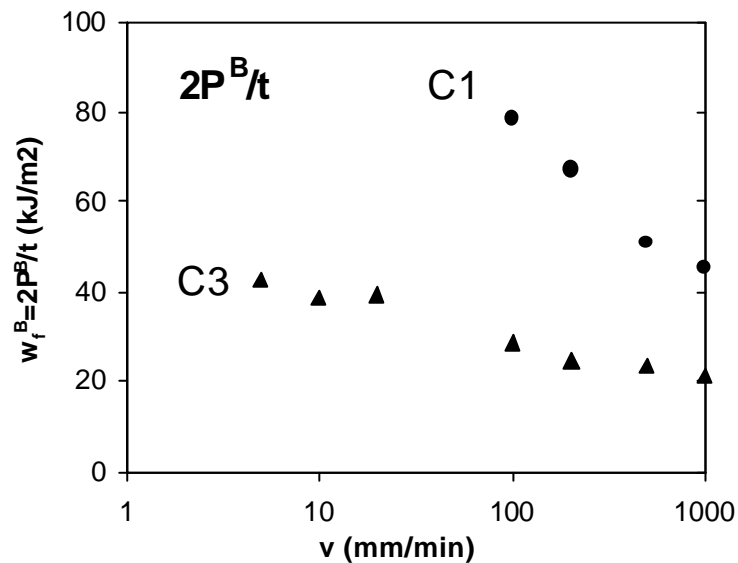


Fig. 5.61. Evolución de w_f frente a la velocidad de ensayo para los materiales C1R120 y C3R120, calculado a partir de la carga máxima de los ensayos de desgarro.

Actualmente, se está investigando en aplicar el método de la zona B imponiendo *a priori* la anchura máxima (h_0) que puede desarrollar la zona plástica, mediante alguna modificación de la probeta que restrinja su anchura, tal como se muestra Fig. 5.62. Las investigaciones se han basado en un trabajo de Wu *et al.* [150], en el que la restricción se conseguía por

medio una banda adhesiva. En este sentido, el método todavía está en una fase de desarrollo experimental.

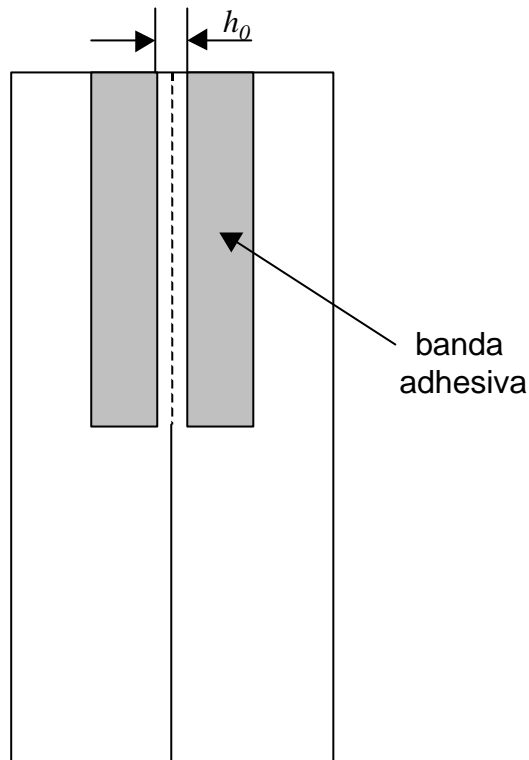


Fig. 5.62. Esquema de una probeta de desgarro con restricción del tamaño de la zona plástica.

5.3.5.5 Discusión

En la Tabla 5.15, se muestra una comparación de los valores de w_e obtenidos en probetas DDENT y de desgarro. Se observa que el orden de magnitud es similar, aunque existen diferencias importantes, particularmente para el C3. Aunque la diferencia de velocidad de ensayo es grande para las dos configuraciones, cabe destacar que el parámetro que debe compararse entre ambas es la velocidad real de propagación (da/dt). En el caso de ensayos en modo I (DDENT), se ha observado que da/dt es del mismo orden de magnitud que la velocidad de separación de las mordazas, aunque depende en gran medida de la ductilidad del material. En cambio, para la configuración de desgarro, da/dt es aproximadamente igual a $1/2 \cdot v$. Por lo tanto, y teniendo en cuenta que los primeros se realizaron a 2 mm/min, y los segundos a 50 mm/min, en los resultados de la tabla debe tenerse en cuenta que hay un factor de aproximadamente un rango de magnitud en los valores de velocidad de propagación.

Tabla 5.15. Comparación de los valores de w_e obtenidos con probetas DDENT y con probetas de desgarro, de 90 mm de espesor.

(kJ/m ²)	H0	C1	C3
w_e (DDENT) 2mm/min	62.0	43.8	37.8
w_e (Desgarro) 50mm/min	43.81	50.0	(14.19)

Si bien los resultados mostrados en esta sección hacen referencia a un estudio inicial, y deben desarrollarse más profundamente para poder ser tomados como referencias válidas, se han mostrado las amplias posibilidades que puede tener una investigación en este campo, así como se han desarrollado bases teóricas para aplicar el método EWF en esta configuración. Cabe destacar que, por su gran interés industrial, y por las razones expuestas que demuestran la arbitrariedad de los valores que se obtienen actualmente, sería recomendable una mejora del método de desgarro respecto a como se aplica en la actualidad.

5.3.6 Conclusión

En este subcapítulo, se ha aplicado con éxito el método EWF a films, y se han investigado distintos aspectos relativos a la técnica.

Se ha comprobado que los materiales estudiados cumplen con la hipótesis de cedencia del ligamento previa a la propagación, y que la zona plástica se genera durante todo el proceso de fractura. La cedencia del ligamento produce un incremento térmico local mayor en los copolímeros que en el homopolímero, y no apreciable para este último, que se ha podido relacionar con el mecanismo de deformación que aparece en cada caso.

Se ha propuesto un nuevo modelo de zona plástica de forma parabólica que permite obtener el valor de b (y consiguientemente de w_p) con mayor exactitud que con los modelos propuestos en el protocolo del ESIS [40].

En cuanto a las variables geométricas de la probeta, no se ha apreciado ningún efecto relevante de la anchura de la probeta en el rango 30-60 mm, observándose que los límites de ligamento máximo propuestos por el ESIS son muy conservadores. En cuanto al límite de la longitud de ligamento

mínima, se concluye que una aplicación no estricta del criterio de Hill es el método más adecuado para la determinación de este valor límite, combinándola con la observación de una caída en la tendencia de los puntos $w_f - l$. Para los materiales estudiados, se ha considerado el límite inferior de 5-6 mm, independientemente del espesor de la probeta, y el límite superior recomendado por el protocolo, aunque se ha observado que este es conservador.

Se ha observado que existe un rango de longitudes de probeta en que las propiedades de EWF se mantienen constantes, concretamente entre 40 y 100 mm. Los límites vienen marcados por las alteraciones del campo de tensiones.

En cuanto al espesor de probeta, se ha observado que existe una tendencia a la disminución de los parámetros w_e y bw_p a medida que aumenta el espesor, especialmente a espesores reducidos. Se ha visto también que es difícil estudiar el efecto de esta variable en un rango amplio sin que se vean afectadas otras características más propias del material (cristalinidad, etc.), o el tipo de fractura. Para el material EX, aparece una transición dúctil-frágil para espesores superiores a 1 mm. También es importante destacar que, para espesores muy reducidos (por debajo de 50 μm), pueden aparecer el fenómeno de enromamiento que, debido al importante aumento de consumo energético que lleva asociado, conduce a la obtención de parámetros de fractura muy superiores a los que se obtienen cuando este fenómeno no está presente. Para los materiales más dúctiles, el fenómeno de enromamiento impide completamente la propagación de grieta y hace inaplicable el método EWF.

La velocidad de ensayo, en el rango estudiado (de 2 a 100 mm/min), no produce un cambio relevante sobre los parámetros de EWF, si bien sí que altera la forma de las curvas carga-deformación obtenidas con probetas DDENT. En este sentido, se concluye que sería interesante realizar ensayos con la misma geometría pero a velocidades de impacto.

Se ha conseguido, con éxito, separar las contribuciones energéticas de fractura de iniciación y propagación. Para una buena partición de ambas contribuciones, se ha considerado una separación del área bajo la curva mediante la recta paralela al rango elástico. También se ha observado que la mayor disipación energética se produce durante la fase de propagación, tanto en relación con el término esencial, como para el plástico. Es

interesante resaltar que el término esencial de iniciación, w_e' , parece independiente del estado de tensiones. Se ha observado que, en la fase de iniciación, el trabajo específico de fractura depende de l , y por lo tanto existe una cierta disipación en forma de deformación plástica durante esta fase. Asimismo, por su independencia del estado de tensiones, el parámetro w_e' puede ser de un gran interés. Se propone hacer un estudio para compararlo con el valor de J_{lc} .

En cuanto al modo de fractura de desgarro, se han propuesto dos nuevos métodos que hacen posible aplicar el método EWF a films, con el fin de obtener parámetros de caracterización de la fractura más propios del material que los que en la actualidad se obtienen en configuración de desgarro.

Se ha observado que el modo de fractura, que macroscópicamente correspondería a tipo III, a nivel microscópico es más próximo al modo I. Se han aplicado de forma exploratoria dos métodos distintos para el cálculo de los parámetros de fractura, tanto en la región donde la anchura de la OPZ es variable con l , como en la región donde se estabiliza, presentando resultados coherentes entre sí. Asimismo, se ha observado que un incremento de la velocidad produce una clara disminución de la anchura de la zona plástica, pudiéndose considerar que, en el límite, el tamaño de la OPZ es nulo y que toda la energía se invierte en la FPZ en forma de w_e .

Si bien la velocidad de ensayo utilizando probetas de desgarro y DDENT no es directamente comparable, los resultados obtenidos son de un orden de magnitud similar, aunque presentan algunas discrepancias entre ellos.

5.4 ESTUDIO DE LA RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO DE FRACTURA

En este subcapítulo, se presentan los resultados que hacen referencia al estudio de la relación entre distintas propiedades morfológicas del material y sus propiedades de fractura. En un primer apartado, se ha estudiado la influencia de la variación de la microestructura cristalina por medio del recocido térmico. A continuación se presenta el estudio del efecto del contenido de etileno en los copolímeros en un amplio rango de temperaturas (de -40 °C hasta 70 °C). Finalmente se muestra un estudio sobre los mecanismos de deformación dominantes, investigados básicamente por medio de microscopía electrónica de barrido.

5.4.1 Efecto del recocido

La rotura de las probetas DDENT de los materiales H0, C1 y C3 en distintas condiciones de recocido (NR, R120 y R140) fue dúctil y estable, y mostró el típico comportamiento que ha sido descrito en la sección 5.3.1. Las variaciones de curvas carga-desplazamiento obtenidas con probetas DDENT fueron similares a las variaciones que se obtenían en las curvas de tracción con probetas *halterio* (Fig. 5.13), presentando unos mayores valores de carga y menores deformaciones a medida que T_R es más elevada. Sin embargo, las muestras de la serie C3NR mostraron un comportamiento diferente. En esta serie, la propagación de la grieta fue irregular, produciéndose inicialmente un enromamiento muy pronunciado, y a continuación iniciándose la propagación en una dirección de unos 60° respecto al plano de las entallas iniciales. Esto dio lugar a un comportamiento intermedio entre propagación de grieta y tracción, y se llegaron a niveles de deformación mucho más elevados que en los ensayos típicos de fractura.

En la Fig. 5. 63, se pueden comparar dos probetas del material C3: una, sin recocer que muestra una respuesta “irregular”, y, la otra, recocida a 120 °C que presentó una fractura “normal” (igual que la recocida a 140 °C). Por estas razones, la serie C3NR no pudo ser caracterizada aplicando la teoría EWF. En otras secciones de este mismo trabajo (5.3.2.3 y 5.4.2.2), se presentan resultados similares ocurridos con los copolímeros más ricos en etileno con los espesores más delgados o a altas temperaturas de ensayo. Asimismo, en un trabajo reciente, Karger-Kocsis [65] también discutió un fenómeno similar

obtenido con un PP modificado con elastómero y con una morfología de *piel-corazón* (*skin-core*). En general, pues, el enromamiento ocurre para condiciones de alta ductilidad (sm-PP, alta T , modificación elastomérica, espesor reducido etc.). En estos casos, es difícil la aplicación del método EWF al no ocurrir una propagación de grieta perpendicular a la dirección de tracción.

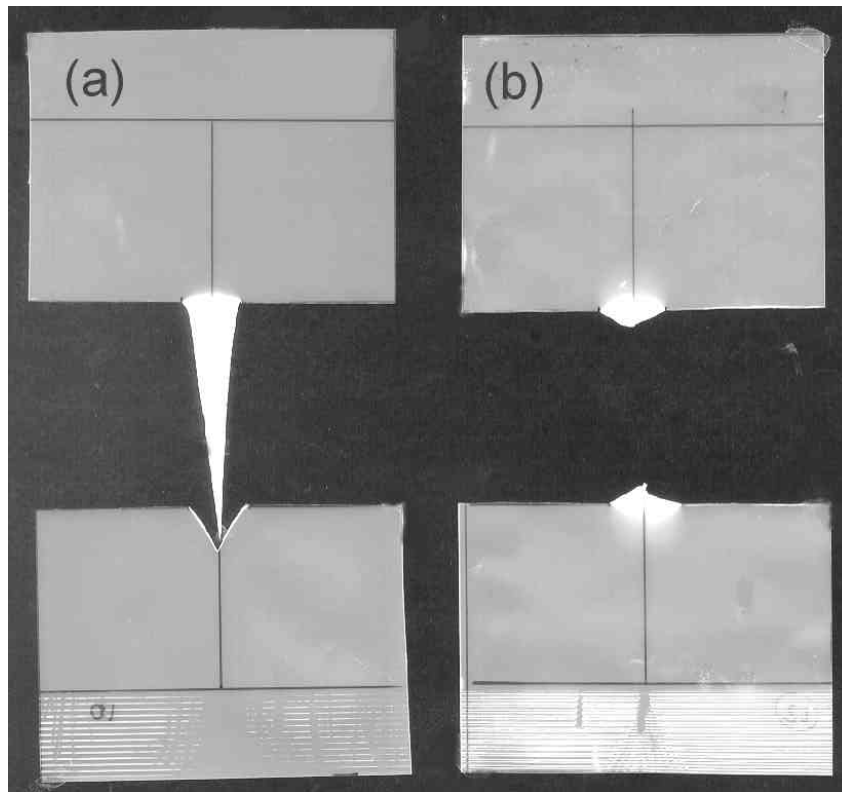


Fig. 5. 63. Fotografía de probetas DDENT del material C3 después de ensayo: (a) no-recocido (NR); (b) recocido a 140 °C (R140).

En la Fig. 5.64 se presentan los diagramas $w_f - l$ que se obtuvieron, donde se muestran las series NR, R120 y R140 de los tres materiales estudiados. Únicamente se usaron los puntos con $l > 5$ mm para el cálculo de las regresiones lineales para garantizar condiciones de *tensión plana* como ya se ha discutido ampliamente en la sección 5.3. En la Fig. 5.65, se puede observar como, efectivamente, existe una transición alrededor de esta longitud de ligamento para los diferentes materiales y condiciones de recocido, especialmente para el H0 y el C1. Como puede verse en la Fig. 5.64, por debajo de este umbral, los valores de trabajo son menores y caen por debajo de las regresiones lineales, ya que en condiciones de *modo mixto* la energía involucrada para la fractura es menor.

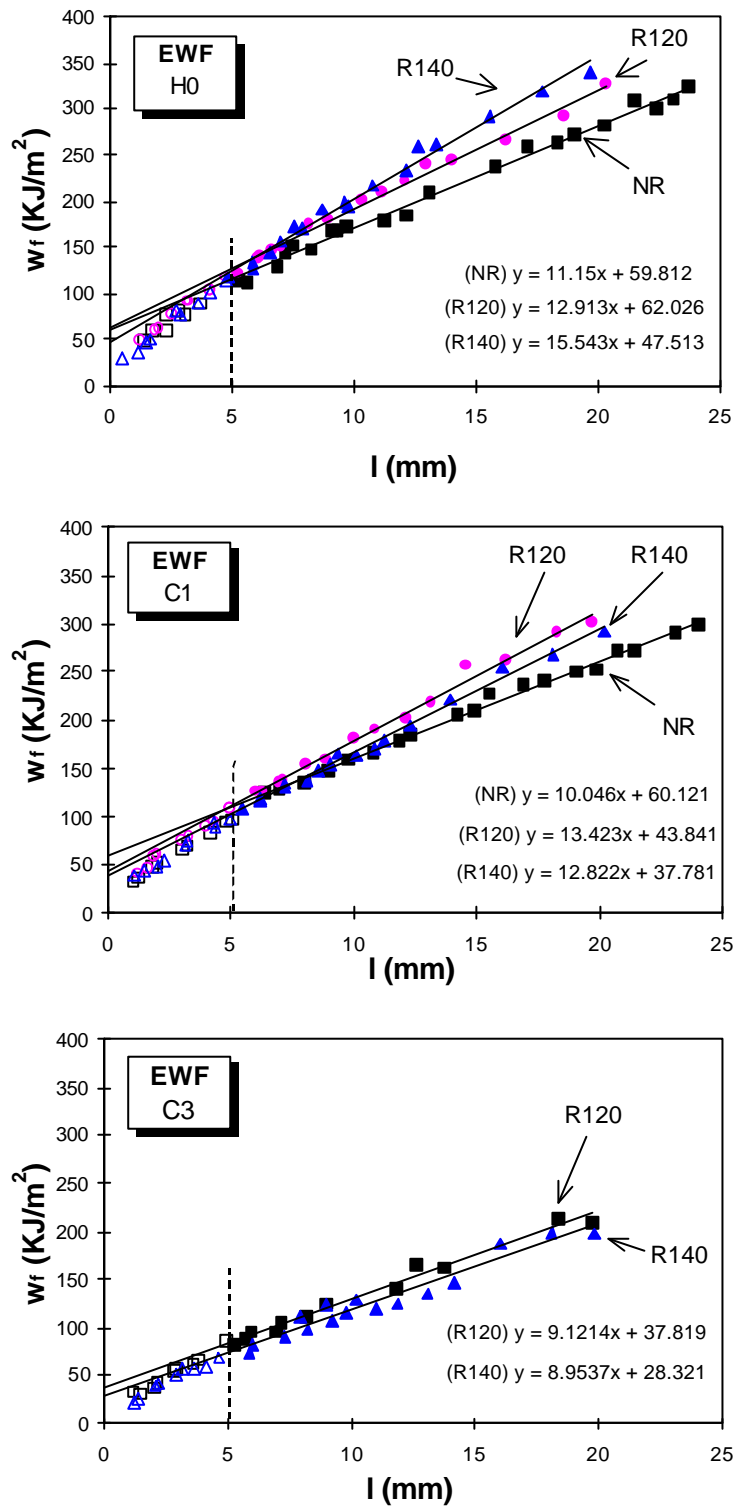


Fig. 5.64. Diagrama del trabajo específico de fractura frente a la longitud de ligamento para los tres materiales estudiados (H0, C1 y C3) en distintas condiciones de recocido: NR (■), R120 (●), R140 (▲). Nota: los símbolos llenos corresponden a condiciones de tensión plana, y los símbolos vacíos a condiciones de modo mixto.

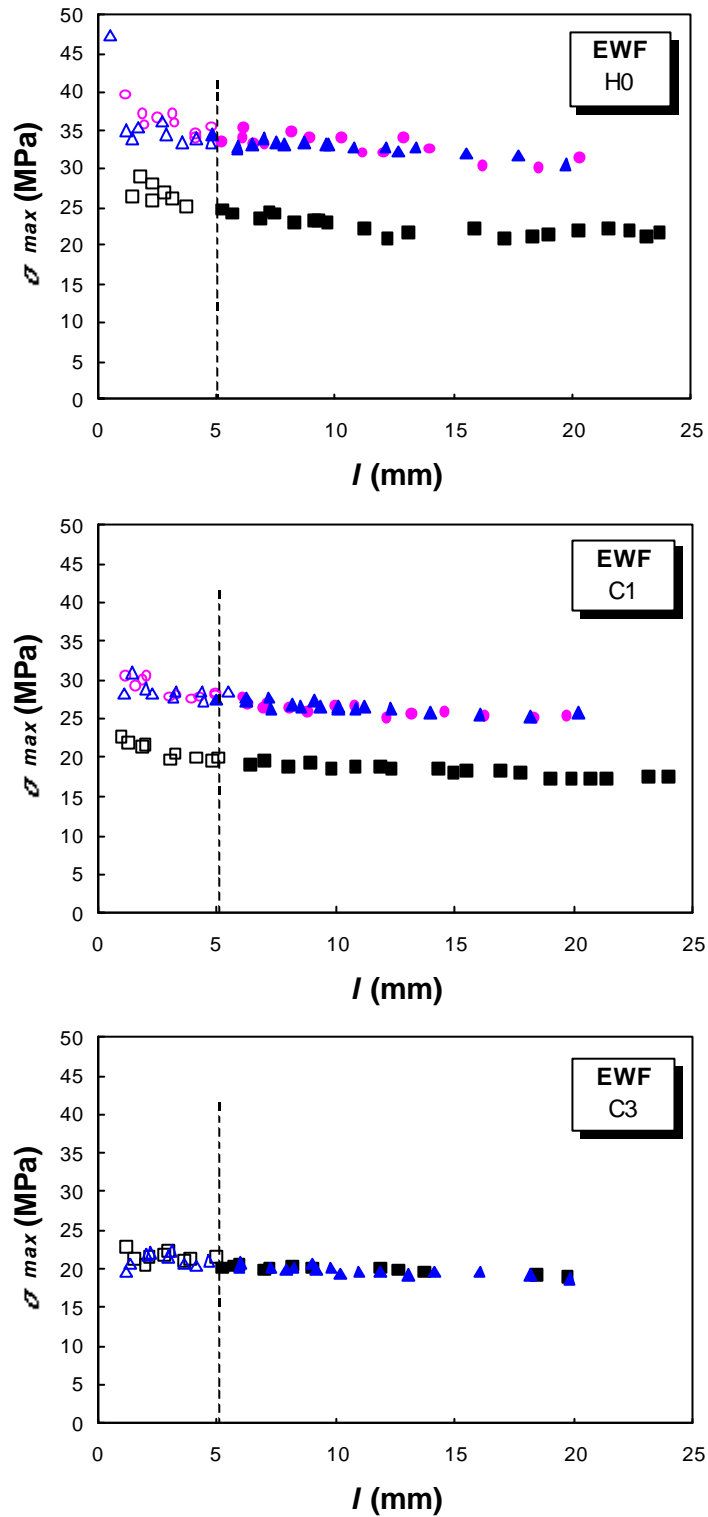


Fig. 5.65. Diagrama de la tensión neta máxima frente a la longitud de ligamento para los tres materiales estudiados (H0, C1 y C3) en distintas condiciones de recocido: NR (■), R120 (●), R140 (▲). Nota: los símbolos llenos corresponden a condiciones de tensión plana, y los símbolos vacíos a condiciones de modo mixto.

Se calculó el valor de b a partir de la altura de la OPZ, aplicando el modelo parabólico presentado en la sección 5.3.1.2, y así se obtuvo el valor de w_p de forma indirecta. No obstante, la discusión y las comparaciones entre materiales serán tratadas en términos de bw_p al referirse al término plástico por motivos de simplicidad, debido a que este producto tiene en cuenta la energía plástica global disipada.

Tabla 5.16. Parámetros de fractura según la técnica EWF para los distintos materiales y condiciones de recocido estudiados.

T_R (°C)	Material	w_e (kJ/m ²)	bw_p (kJ/m ³)	b	w_p (kJ/m ³)
NR	H0	59.8	11.1	0.104	107.5
	C1	60.1	10.0	0.120	83.8
	C3	-	-	-	-
R120	H0	62.1	12.9	0.066	196.8
	C1	43.8	13.4	0.117	114.7
	C3	37.8	9.12	0.100	91.2
R140	H0	47.5	15.5	0.069	225.4
	C1	37.8	12.8	0.161	79.5
	C3	28.3	8.95	0.170	52.5

El análisis de los resultados de fractura, mostrados en la Tabla 5.16 y resumidos en la Fig. 5.66, revelan que aunque se mostró que el proceso de recocido tiene un efecto claro y gradual sobre las propiedades de tracción (ver sección 5.2.4), su influencia es más compleja con respecto a las propiedades de fractura. En una primera aproximación, los resultados muestran que el homopolímero (■) presenta en casi todos los casos mayores valores de w_e y de bw_p que los copolímeros (●, ▲). Esto indica que un incremento del contenido de etileno del EPBC no necesariamente implica una mejora en la tenacidad cuando estos materiales se ensayan a temperatura ambiente y bajas velocidades de deformación, en las que prevalece la rotura dúctil (en la sección 5.4.2 se muestra que la tendencia se invierte a bajas temperaturas).

Además, se puede observar en la Fig. 5.66 que los valores de fractura de los materiales H0 y C1 sin recocer (H0NR, C1NR) son muy similares (como ya se ha comentado, no hay datos de la serie C3NR), sugiriendo que en presencia de fase sm-PP, la influencia de la fase etilénica es muy baja. Por

otro lado, cuando el tratamiento térmico permite la activación del proceso de reordenación molecular $\text{sm-PP} \rightarrow \alpha\text{-PP}$, los valores de los parámetros de fractura se separan para los diferentes materiales. Estas observaciones concuerdan con las que ya fueron realizadas en referencia a las propiedades de tracción (ver sección 5.2.4).

Tomando en consideración el material H0, se puede observar que, al incrementarse T_R , w_e pasa por un máximo y vuelve a disminuir. Por el contrario, para el mismo material, βw_p tiende a aumentar considerablemente con la T_R . Esto refleja la diferente naturaleza de los procesos cuantificados por los dos parámetros de fractura, así como el hecho de que el proceso entero de fractura en polímeros dúctiles difícilmente puede ser caracterizado por un solo parámetro, como también ha sido sugerido en la literatura [151]. También puede observarse que, para los copolímeros, el término esencial disminuye al aumentar T_R , y que el trabajo plástico sólo aumenta hasta 120 °C, y se estabiliza para temperaturas mayores.

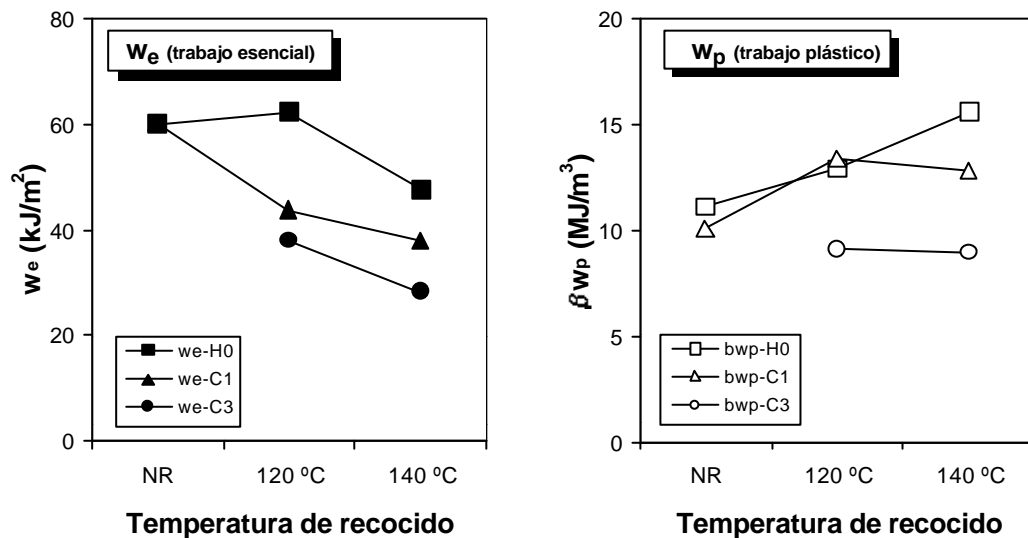


Fig. 5.66. Evolución de los parámetros EWF con la temperatura de recocido para los materiales H0, C1 y C3.

En resumen, lo que la Fig. 5.66 indica es que, como tendencia general, el término w_e , asociado al proceso real de fractura, disminuye, mientras que el término βw_p aumenta, con un incremento de T_R , y, por lo tanto, con una mejora de la perfección cristalina. Este resultado concuerda bastante bien

con los de Mouzakis *et al.* [63], quienes encontraron que, para un PP modificado con una fase elastomérica (ELPP), w_e disminuía y bw_p aumentaba cuando aumentaba la cristalinidad del polímero. Una posible explicación de este hecho fue dada recientemente por Karger-Kocsis [152], que defiende que la tenacidad depende de la cristalinidad por dos motivos (Fig. 5.67). Por un lado, a medida que la perfección cristalina –cristalinidad, ordenación molecular, tamaño de las lamelas, etc.– aumenta, la tenacidad de los cristales en sí mismos aumenta porque la destrucción de su estructura implica el consumo de una energía mayor; por el otro lado, un aumento de la perfección cristalina puede conllevar una reducción de las moléculas de enlace (*tie molecules*), que actúan como unidades transferidoras de carga entre las diferentes zonas cristalinas. Así, debe de existir un umbral de cristalinidad, cuya superación produce una reducción de la tenacidad por una falta de moléculas de enlace. Esta hipótesis puede tomarse como una explicación plausible del comportamiento de los materiales estudiados, debido a que también se ha observado un cambio de un estado menos a más perfecto desde un punto de vista de la estructura cristalina. Además, concuerda con las recientes observaciones de Alberola [153], quien afirma que ocurre una clara pérdida del grado de entrecruzamiento (*entanglement*) entre la fase amorfa y la fase cristalina cuando los films de iPP son sometidos a un proceso de recocido.

Considerando este escenario, uno puede preguntarse por qué razón bw_p aumenta con la cristalinidad si el número de unidades de transferencia de carga disminuye. Tal y como ya se ha comentado, los términos esencial y plástico se refieren a fenómenos distintos. Por un lado, y de forma simplificada, w_e es la energía necesaria para la creación de dos nuevas superficies, y por lo tanto un trabajo realizado para la separación física de materiales. Por el otro lado, bw_p incluye una suma de términos relacionados con mecanismos de deformación plástica que ocurren alrededor del camino de fractura (pero fuera de él), y que pueden estar afectados de forma distinta comparado con la tenacidad (w_e) por un cambio en la estructura cristalina del material. De hecho, y debido al constreñimiento del material en cuyo interior se produce la deformación plástica, un incremento de la rigidez (por el incremento de la cristalinidad y el consecuente aumento de las propiedades mecánicas) puede ser el responsable del aumento del término plástico.

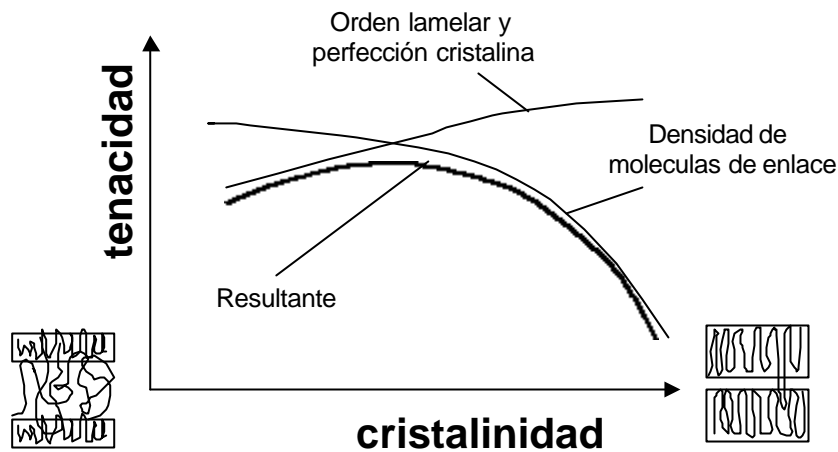


Fig. 5.67. Predicción de la variación de la tenacidad en función de la cristalinidad, por Karger-Kocsis. Tomado y adaptado de la referencia [152].

Otra interesante consideración en el caso estudiado se refiere a la existencia de una transformación de fase durante el proceso de deformación, tal y como se ha descrito en la sección 5.1.4.3. Recientemente [58], se demostró que la fase **b**-PP sufre una transformación $b\text{-PP} \rightarrow \alpha\text{-PP}$ inducida por deformación mecánica durante los ensayos de fractura por encima de la T_g del material. En relación con las propiedades de fractura, los resultados indicaron que el valor de w_e es muy similar para la fase **b**-PP y para la α -PP, mientras que el término bw_p era tres veces superior para el material en estado **b**-PP comparado con el α -PP. Según los investigadores, la razón fundamental para su justificación era un incremento de la densidad durante la transformación al que ya nos hemos referido anteriormente.

En el caso estudiado, también ocurren tanto un cambio de fase inducido por deformación, así como un incremento de densidad al pasar de la fase *sm*-PP a la α -PP (0,916 y 0,936 g/cm³ respectivamente), y *a priori* se puede esperar un resultado similar para la fase *sm*-PP que mencionado para la fase **b**-PP. Sin embargo, no se detectó un mayor valor del término plástico para el material menos denso, que, según la explicación anterior, debería absorber mayor cantidad de energía ya que esta, además de la energía de fractura, incluiría la energía asociada a la transformación de fase. Al contrario, se observó un mayor valor del término w_e y un valor de bw_p menor. Este resultado sugiere que el fenómeno de PTT no implica necesariamente un aumento del trabajo plástico, sino que tal y como se obtiene en este trabajo, puede conllevar un incremento del trabajo esencial.

Existen algunas diferencias entre los casos que se han comparado, por ejemplo que las fases sm-PP y α -PP no son dos estructuras cristalinas diferentes como lo son las fases b -PP y α -PP, sino que, aunque es todavía un tema controvertido, la fase esméctica es, de alguna manera, una forma cristalina intermedia del iPP situada entre la estructura amorfa y la monoclinica.

5.3.2 Influencia del contenido de etileno

5.3.2.1 A temperatura ambiente

El comportamiento a tracción de probetas DDENT de los materiales H0, C1, C2 y C3 a temperatura ambiente (T_a) se puede observar en las Fig. 5.17 y Fig. 5.20 (sección 5.3.1). El efecto más evidente que tiene el aumento del contenido de etileno sobre las curvas carga-desplazamiento es el de producir una disminución de la carga máxima. También se observa un mayor alargamiento a la rotura para los copolímeros que para el homopolímero. Entre los EPBC, el C3 presenta un mayor alargamiento que el C1 y el C2. A partir de los datos de w_f , se obtienen los resultados presentados en la Fig. 5.68. En esta figura, se puede destacar que se obtiene un incremento de w_e a medida que C_{Et} es menor, tendencia que también se observa para el término no esencial (aunque con alguna discrepancia para el material C1). Así, el resultado global que se puede extraer de este gráfico es que, a T_a , el material más tenaz es el H0, seguido por los copolímeros de menor a mayor contenido de etileno.

El resultado presentado es interesante, pues inicialmente puede parecer contradictorio con la justificación del uso de los EPBC, que se suelen utilizar para aplicaciones en las que se requiere un aumento de la tenacidad. Sin embargo, la explicación reside en que los EPBC presentan unas propiedades de tenacidad mejores en aquellas condiciones en que los iPP homopolímeros presentan un comportamiento frágil, ya sea a bajas temperaturas o a altas velocidades de sollicitación. A T_a , y con este espesor de probeta, la fractura del H0 es dúctil y estable, y por lo tanto este material presenta mejores resultados de tenacidad que los EPBC. En la sección siguiente, se ensayan estos mismos materiales a varias temperaturas, y se demuestra, efectivamente, el interés de los EPBC en cuanto a su mayor tenacidad respecto al iPP en condiciones de bajas temperaturas.

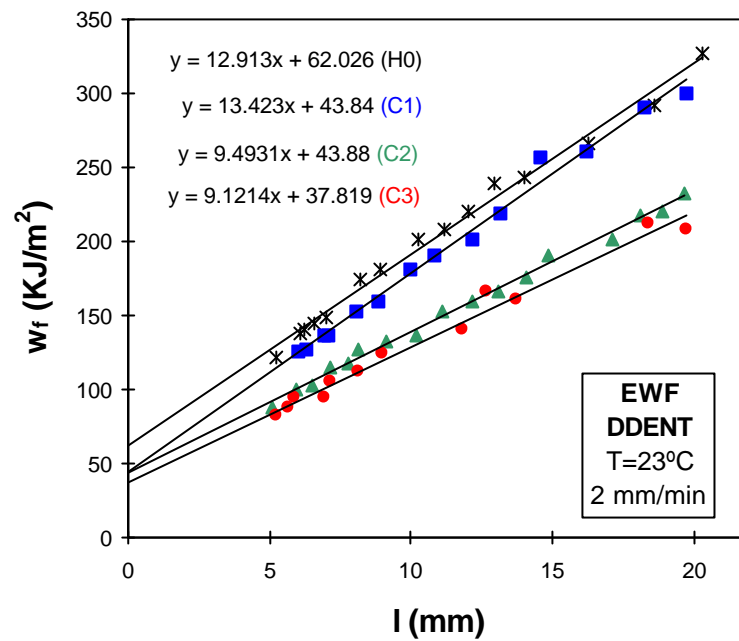


Fig. 5.68. Diagrama del trabajo específico de fractura frente a la longitud de ligamento a Temperatura ambiente, para los materiales H0, C1, C2 y C3.

5.4.2.2 A temperaturas de -40 a 70 °C

A continuación, se presentan los resultados del estudio de EWF en el rango de temperaturas de -40 °C a 70 °C. Se escogió este rango con el fin de abarcar temperaturas por encima y por debajo de la temperatura de transición vítrea del polipropileno. Se pretende comparar la respuesta del homopolímero con la de los copolímeros, especialmente a bajas T .

Comportamiento a fractura

Durante los ensayos de los distintos materiales estudiados (H0, C1, C2 y C3), se observaron tres tipos distintos de fractura:

- *parcialmente frágil*
- *dúctil*
- *estricción sin propagación*

En la Fig. 5.69, se muestra el aspecto de la zona del ligamento de una mitad de probeta después del ensayo EWF, para cada material y temperatura de

ensayo. La rotura *parcialmente frágil* únicamente se observó en las probetas del material H0 ensayadas a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, y en las probetas con mayores longitudes de ligamento ensayadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. En estos casos, la curva de carga-desplazamiento que se obtuvo sufrió una caída brusca después del máximo, tal y como puede verse en la Fig. 5.70-a. Este comportamiento hace inaplicable el uso del método EWF para el tratamiento de los datos, debido a que uno de los requerimientos del método es que el ligamento esté totalmente en cedencia antes que empiece la propagación de grieta [2]. Se comprueba que esta condición no se verifica para este tipo de rotura. No obstante, tampoco se puede aplicar la LEFM ya que los requisitos del protocolo de la norma [13] no se verifican debido a que existe demasiada plasticidad en la punta de la grieta antes de la fractura.

Para la mayoría de las probetas, la rotura fue estable y *dúctil*, mostrando el típico comportamiento de films de polipropileno recocidos en una configuración DDENT, como el que ya ha sido descrito previamente con detalle en la sección 5.3.1, y que se muestra en las Fig. 5.70-a,b. Se observó que la propagación de grieta se iniciaba después del máximo y con todo el ligamento en cedencia completa, y por lo tanto fue posible aplicar el procedimiento EWF. Se puede ver en la Fig. 5.70-a que a medida que aumenta la temperatura, el nivel de carga disminuye mientras que la elongación total aumenta. Este efecto es muy similar al que tiene el contenido de etileno sobre la forma de las curvas, como puede verse en la Fig. 5.70-b, que muestra el comportamiento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los distintos materiales.

El comportamiento *estricción sin propagación* se caracterizó por un enromamiento muy importante en el fondo de la entalla que impidió la propagación de grieta, rompiendo de forma análoga a una probeta de tracción. Este caso ocurrió para los materiales C2 y C3 a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 5.69), y algunas probetas del material C3 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Obviamente, el uso de EWF fue descartado para estas series. Es interesante hacer hincapié en el hecho que un comportamiento muy similar ha sido descrito en este mismo trabajo para el material C3 sin recocer ensayado a temperatura ambiente, en el que la presencia de la fase sm-PP producía un efecto de enromamiento que modificaba el proceso de fractura (descrito en la sección 5.4.1), así como también por Mouzakis *et al.* en un ELPP (polipropileno elastomérico) [63].

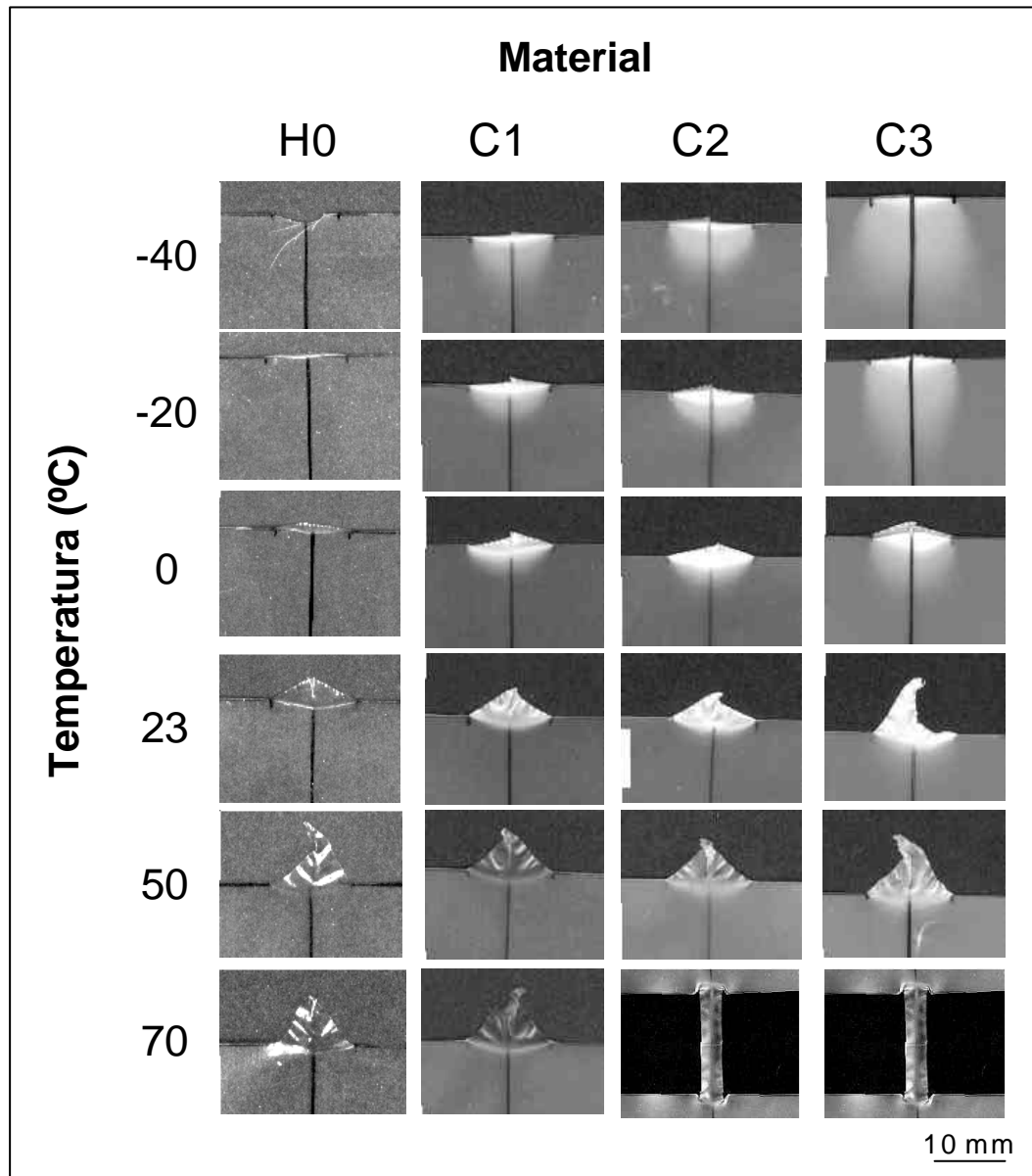


Fig. 5.69. Micrografías del ligamento de probetas de los distintos materiales estudiados después de rotura para las diferentes temperaturas de ensayo.

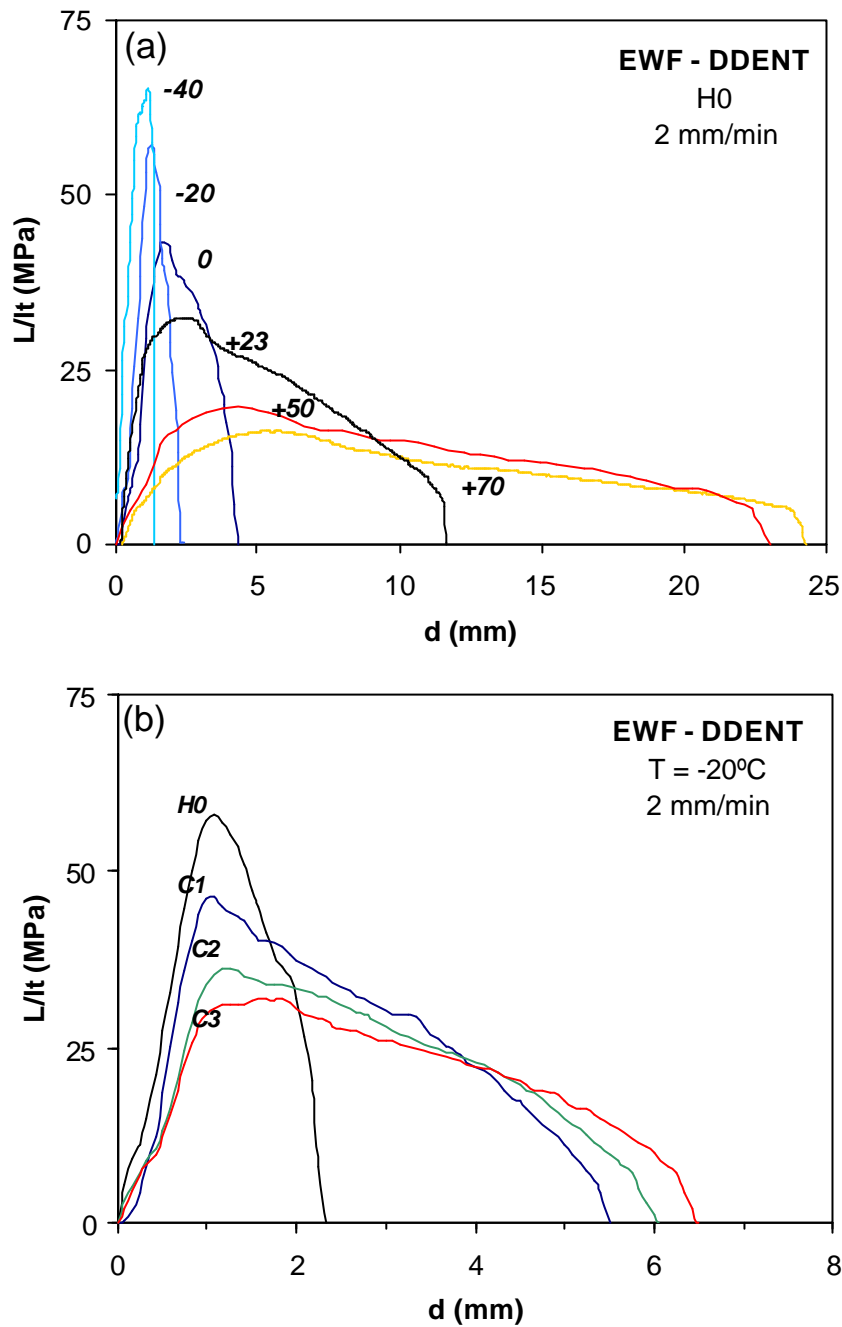


Fig. 5.70. (a) Efecto de la temperatura de ensayo sobre las curvas carga-desplazamiento de las probetas DDENT para el material H0. (b). Efecto del contenido de etileno sobre las curvas carga-desplazamiento de las probetas DDENT para los distintos materiales estudiados a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A partir de las conclusiones del estudio preliminar presentado en la sección 5.3, se prepararon probetas con $l > 5\text{ mm}$ para garantizar que la fractura se realizara en condiciones de *tensión plana*. El criterio de Hill para el estado de tensiones fue verificado para todos las series. En las Fig. 5.71.-a,b se presentan los resultados, en los que se observa que en la mayoría de casos

el criterio se cumple con bastante exactitud en el rango de -40°C hasta 25°C . La mayoría de las series presentan un valor relativamente constante de s_{net} frente a l , y muy cercano a la predicción de $1,15s_y$ del análisis de Hill, exceptuando las series ensayadas a 50 y 70°C , en las que el valor encontrado es superior a la predicción. Para estas temperaturas, el hecho de que este valor sea constante con distintas longitudes de ligamento indica que el estado de tensiones es similar para todas las probetas de una serie, y por lo tanto se pueden tomar todos los datos para el cálculo de las regresiones.

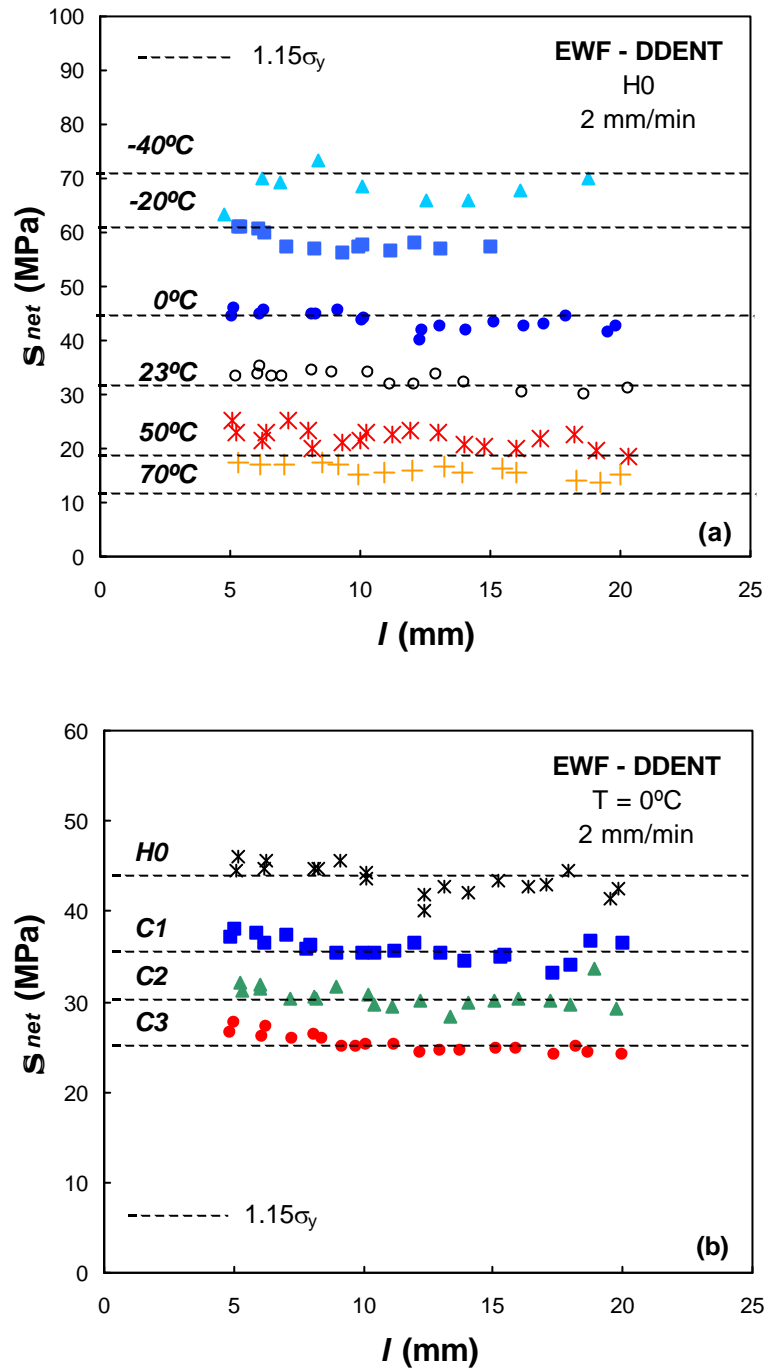


Fig. 5.71. Diagrama de σ_{net} frente a l para la comprobación del estado de tensiones. (a) H0 a diferentes temperaturas (+: 70°C, *: 50°C, ◆: 23°C, ●: 0°C, ■: -20°C, ▲: -40°C); (b) los cuatro materiales a 0°C [◆: H0, ■: C1, ▲: C2 ●: C3]. Las líneas discontinuas indican el valor de $1,15\sigma_y$ para cada condición, obtenido a partir de ensayos de tracción.

Estudio de la zona plástica

Es interesante observar el aspecto de las zonas plásticas que se generan en las probetas ensayadas de los distintos materiales a cada temperatura de ensayo. Se puede observar en la Fig. 5.69, por ejemplo, que el nivel de emblanquecimiento por tensión es distinto según la serie analizada. El emblanquecimiento únicamente se aprecia para los copolímeros, siendo más intenso a medida que el C_{Et} aumenta. Además, este fenómeno es muy visible a temperaturas de ensayo bajas, pero existe un umbral de temperatura (23-50 °C) por encima del cual ya no se aprecia. Estas observaciones concuerdan con las realizadas por Liu y Truss [154] en probetas de tracción de iPP. Esta temperatura umbral, además, parece aumentar con el C_{Et} .

Para los copolímeros, el fenómeno de emblanquecimiento por tensión permite observar otra interesante particularidad. A bajas T , se puede distinguir una zona plástica *doble*, formada por un área grande y difusa, que será llamada DOPZ (*diffuse outer plastic zone*), y una zona más intensa y delimitada, en forma de “ojo” o parabólica (descrita previamente en la sección 5.3.1.2), llamada IOPZ (*Intense outer plastic zone*). Otros investigadores han realizado observaciones similares [155-157]. En la Fig. 5.72. se muestra un esquema del fenómeno de zona plástica “doble”, en el que se indican las distintas zonas (FPZ o zona de proceso de fractura; IOPZ o zona plástica exterior intensa; DOPZ o zona plástica exterior difusa). En la Fig. 5.73, se muestran micrografías del fenómeno de la zona plástica doble .

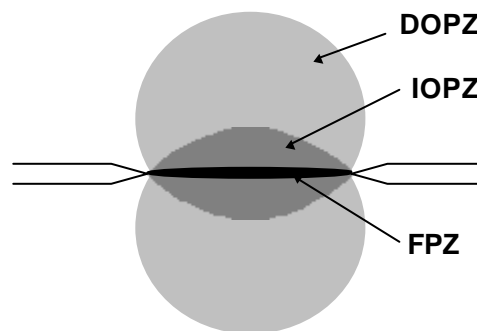


Fig. 5.72. Esquema del fenómeno de zona plástica “doble”, en el que se indican las distintas zonas (FPZ o zona de proceso de fractura; IOPZ o zona plástica exterior intensa; DOPZ o zona plástica exterior difusa).

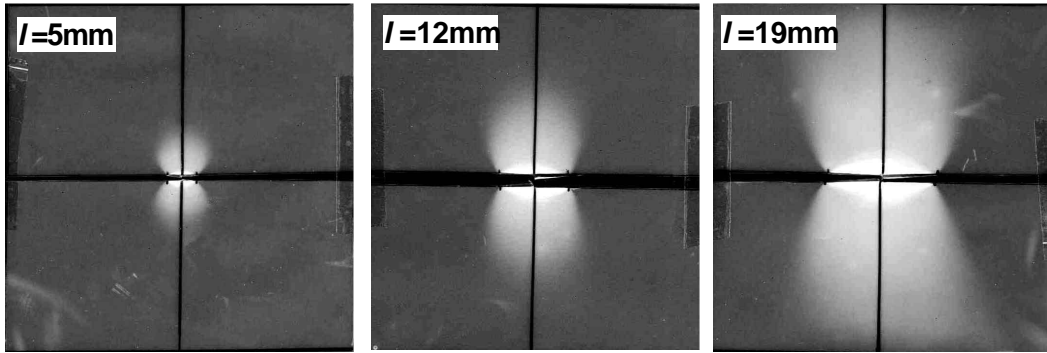


Fig. 5.73. Micrografías de probetas del material C3 después de fractura a -40 °C, con diferentes longitudes de ligamento, en las que se aprecia la zona plástica doble.

De hecho, se ha podido comprobar que la formación de dos zonas plásticas diferentes se puede relacionar con las distintas fases del proceso de deformación y fractura de una probeta DDENT. La creación de las zonas DOPZ y IOPZ se puede observar en la Fig. 5.74, donde se muestra una secuencia de microfotografías tomadas en distintos puntos de la curva de fractura de una probeta DDENT de material C1 a -40 °C. Para una mejor observación de la evolución de la forma de las zonas IOPZ y DOPZ, la carga fue relajada antes de tomar cada fotografía, lo que provoca que la apertura de grieta es muy pequeña en todos los casos, y es difícil apreciar el avance de la grieta.

Se puede observar que cuando la carga alcanza su nivel máximo (punto D), la DOPZ ya se ha formado completamente, y no obstante, se ha consumido una cantidad de energía no elástica mínima (el máximo corresponde aproximadamente al final del régimen elástico). Se observa también que la formación de la IOPZ tiene lugar durante el proceso de fractura entero, y no únicamente hasta la carga máxima. En realidad, la zona IOPZ se desarrolla en el interior de la zona DOPZ, que se ha formado previamente, al mismo tiempo que ocurre la propagación (aunque es difícil de apreciar en la Fig. 5.74, la propagación empieza después del máximo, alrededor del punto E). En la Fig. 5.75, se presenta un esquema de la evolución de la IOPZ, adaptado de la Fig. 5.19, con la adición del fenómeno de la OPZ doble. Se ha hecho notar que el crecimiento de la IOPZ, que se debe a la deformación de una zona cada vez mayor, se produce en las regiones situadas en la vertical del fondo de las entallas, y que va acercándose hacia el centro de la probeta a medida que la grieta se propaga.

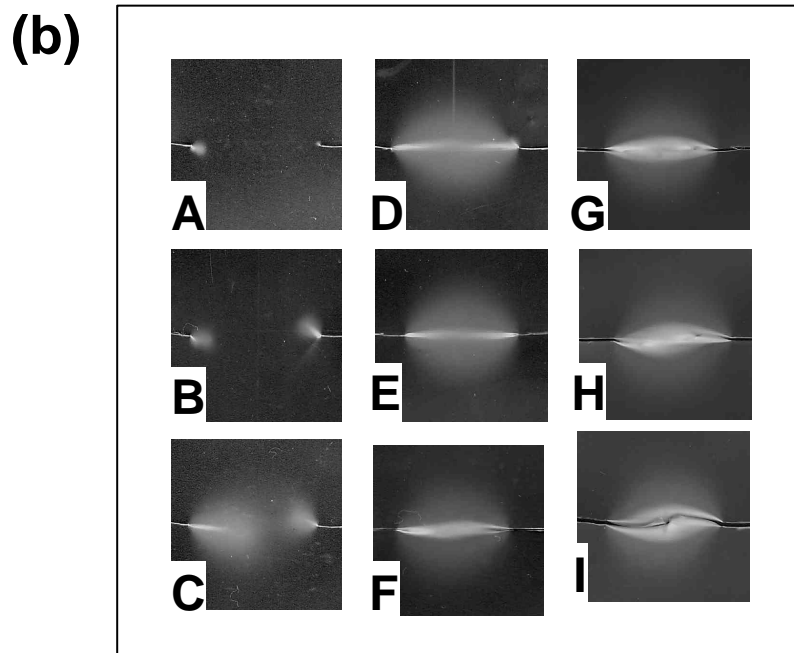
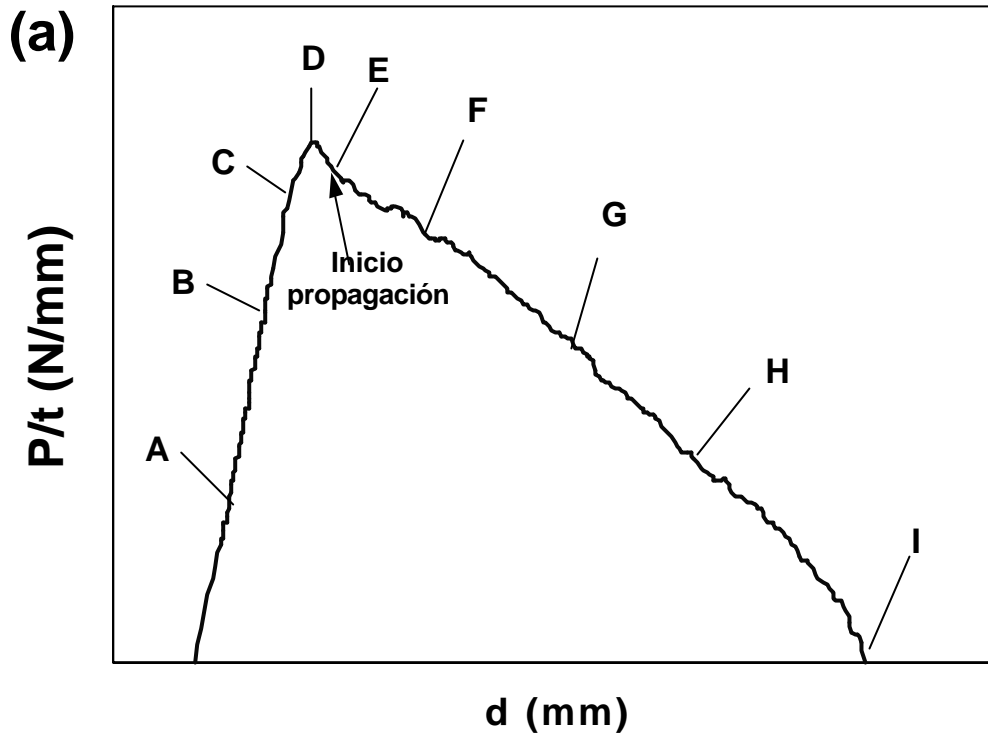


Fig. 5.74. (a) Curva carga-desplazamiento de una probeta DDENT de material ensayada a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Fotomicrografías del área de ligamento de la probeta ensayada tomadas en las distintas fases indicadas en la Figura (a). Nota: la carga fue relajada antes de la toma de cada imagen.

Otra observación que se ha realizado es que el tamaño de la DOPZ aumenta al disminuir T . Un resultado similar, aunque en lugar de una disminución de T se producía por un incremento de la velocidad de ensayo, fue presentado recientemente para un iPP modificado y ensayado a impacto con probetas CT (*compact-tension*) [158]. Los autores sugirieron que, bajo condiciones de baja movilidad molecular (velocidades de impacto o bajas T), los procesos de deformación se activan en un volumen significativamente mayor de la muestra. Aunque sería interesante profundizar en este aspecto para entender las razones de esta variación, es razonable pensar que, desde un punto de vista energético, su importancia es mínima, ya que se ha visto que el trabajo consumido en la creación de la DOPZ es muy bajo.

En la Fig. 5.73 se puede observar que la forma de la DOPZ es independiente de l , y que su tamaño está directamente relacionado con l^2 . Es interesante también destacar que el límite de la IOPZ coincide con una reducción de espesor, que es más acentuada para el H0 que para los copolímeros (tal y como se puede observar en la Fig. 5.76). Esto indica que la concentración de deformación plástica es mucho mayor en la IOPZ que en la DOPZ (en el caso que la DOPZ exista).

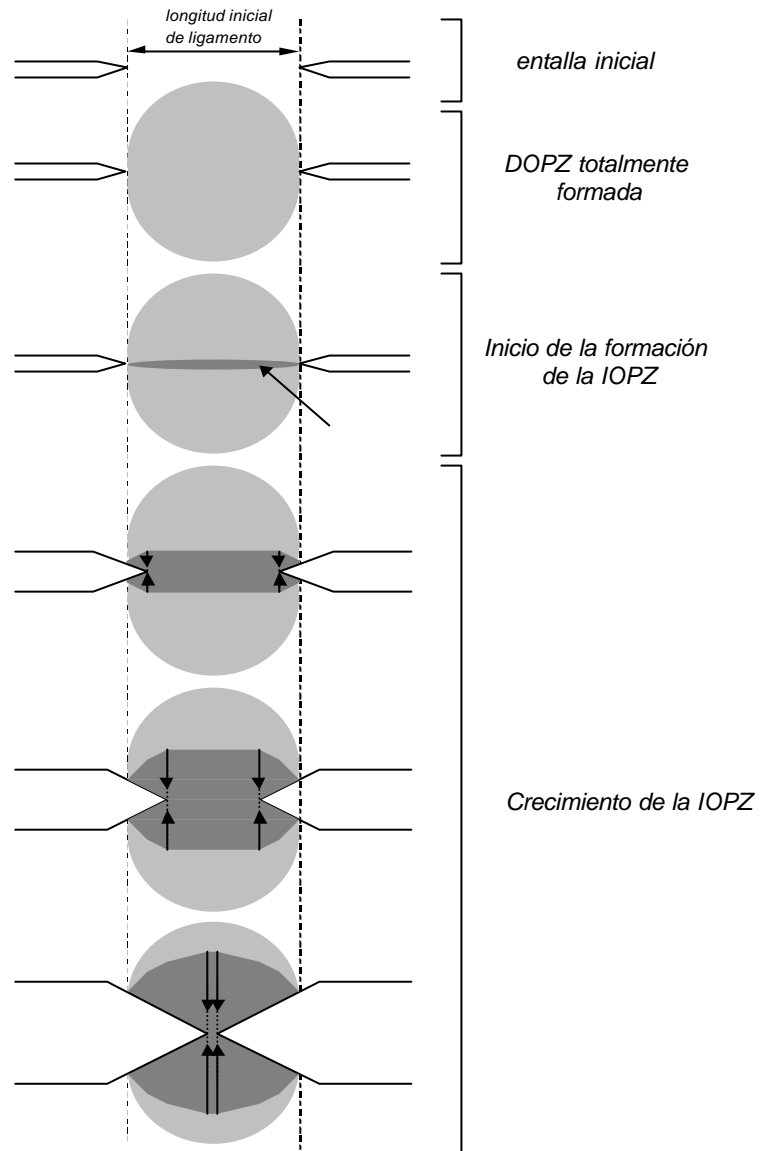


Fig. 5.75. Esquema que muestra la evolución de la formación de la IOPZ en el interior de la DOPZ.

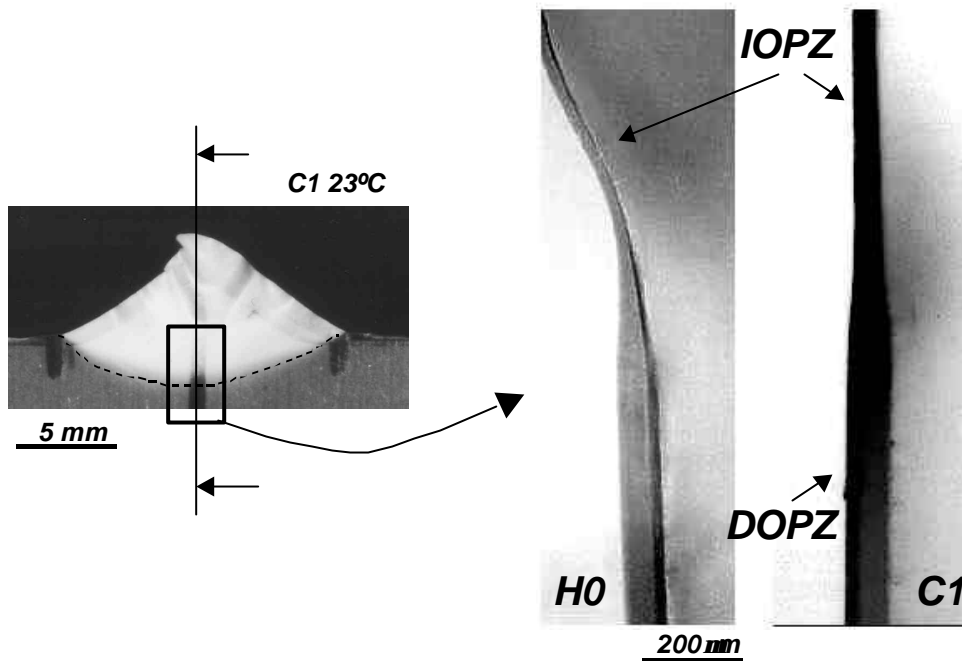


Fig. 5.76. Micrografías de la sección transversal obtenida en el límite de la IOPZ para los materiales H0 y C1 (derecha), en la región mostrada en la figura de la izquierda. Se observa la reducción de espesor en el límite de la IOPZ.

Determinación de los parámetros EWF

Al representar los diagramas de w_f frente a l de las series que mostraron fractura estable (Fig. 5.77), se obtuvieron regresiones lineales muy buenas (a excepción del material H0 a 50°C, para el que se observa una mayor dispersión). A partir de estas regresiones, se calcularon los valores de w_e y de bw_p . Se puede apreciar una tendencia general en el sentido de un incremento de los valores de w_f con un aumento de la temperatura, produciendo un aumento tanto de w_e como de bw_p . Sin embargo, esta tendencia es mucho menos pronunciada a medida que aumenta el C_{Et} , observándose que las regresiones lineales tienden a coincidir en una sola curva (ver Fig. 5.77-d). En este sentido, es interesante destacar que una observación muy parecida fue realizada en la parte dedicada al estudio de la influencia del espesor (sección 5.2.3). A medida que aumentaba el C_{Et} , las rectas para distintos espesores se confundían en una sola (Fig. 5.37), de la misma forma que en el caso de la influencia de la temperatura. Por lo tanto, tiene lógica pensar que la presencia de etileno en los EPBC tiende a reducir el efecto de aquellas variables que inciden sobre la deformabilidad del sistema polimérico, con un aumento de la rigidez (al bajar la temperatura) o del grado de constreñimiento (al aumentar el espesor), probablemente

mediante el efecto que tiene la segunda fase como reductor de la triaxialidad en las tensiones.

En el diagrama correspondiente al H0 (Fig. 5.77-a), los datos que se muestran para la temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ no fueron usados para el cálculo de los parámetros de fractura, debido a que las muestras correspondientes mostraron fractura inestable, si bien se ha considerado interesante marcarlos en el mismo diagrama para fines comparativos.

Con respecto a la evaluación de w_p , se aplicó el método sugerido en el protocolo del ESIS de 1993 [40], considerando la geometría de forma parabólica propuesta en este trabajo (ver sección 5.3.1.2). Así, se calculó b , a partir de la regresión lineal calculada en el diagrama h vs. l , tal como se muestra en la Fig. 5.78 para el material H0.

Los resultados de la evolución de w_e , b , bw_p y w_p , se muestran en la Fig. 5.79, así como en la Tabla 5.17. Sin embargo, las tendencias mostradas en la figura son únicamente aproximaciones, y deben ser tomadas como tal. En algunos casos, el error experimental puede ser importante, especialmente para los valores de b y w_p , que se han deducido indirectamente a partir de las medidas de h (debe tenerse en cuenta que la medida de h ha sido, en algunas series, bastante difícil). De ahí que la mayor parte de la discusión se base en el producto bw_p (hay que destacar que, en la literatura se ha discutido preferentemente en base a bw_p más que en w_p).

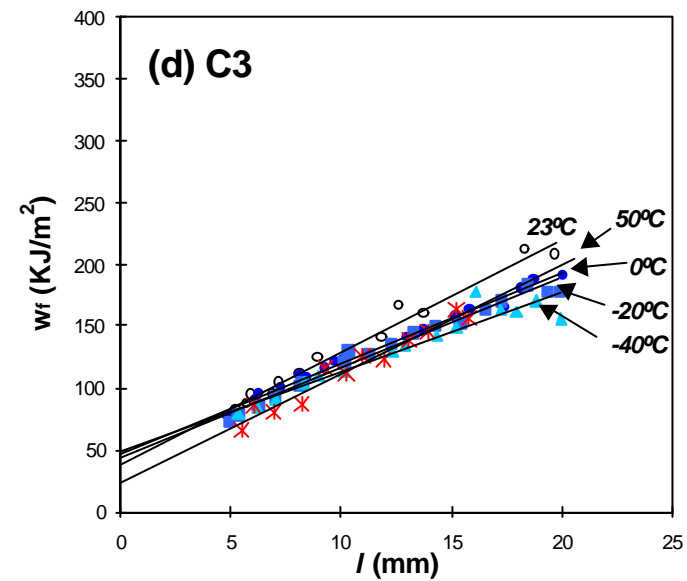
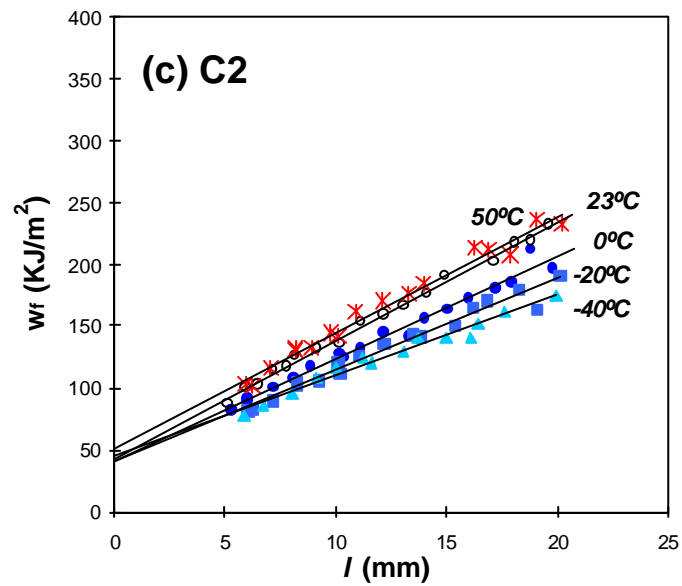
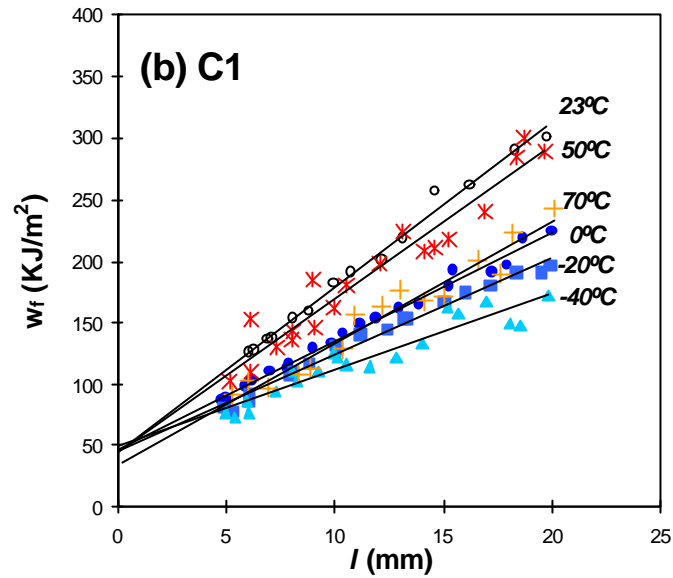
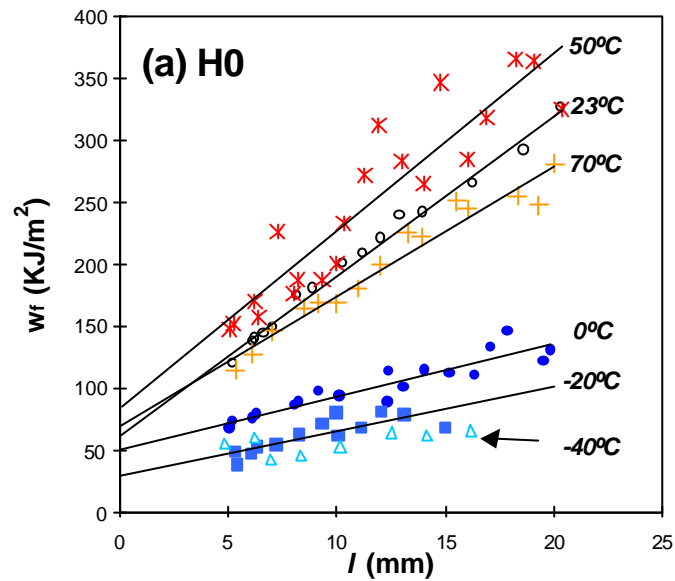


Fig. 5.77. Diagramas de w_f frente l para los cuatro materiales estudiados a diferentes temperaturas de ensayo (+: 70°C, *: 50°C, ○: 23°C, ●: 0°C, ■: -20°C, ▲: -40°C (Δ: frágil)).

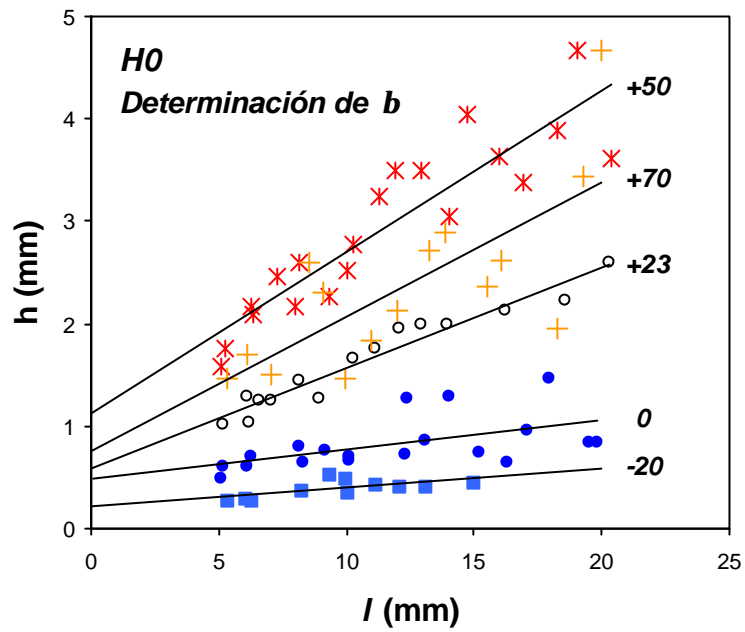


Fig. 5.78. Diagrama de h frente a l determinados para diferentes temperaturas de ensayo para la determinación del factor de forma β (+: 70°C, *: 50°C, O: 23°C, ●: 0°C, ■: -20°C, ▲: -40°C).

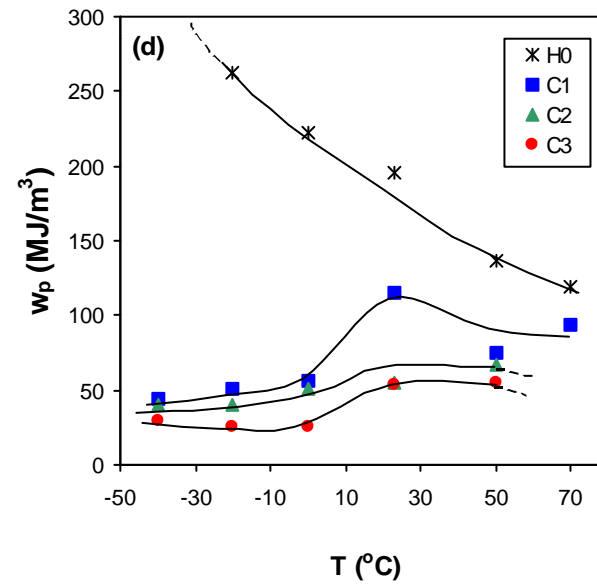
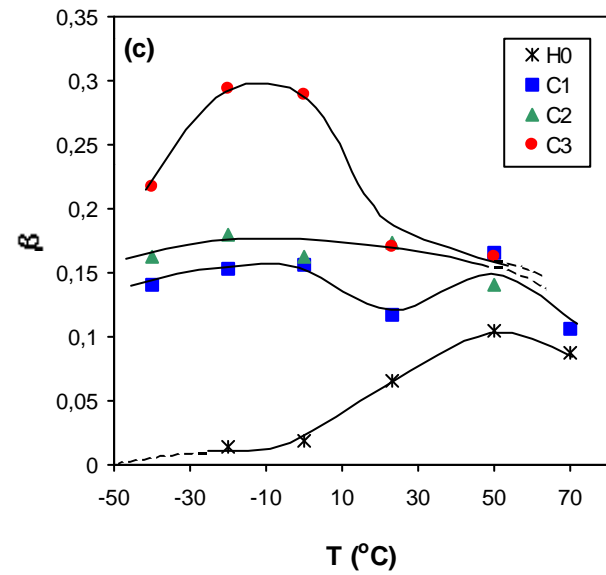
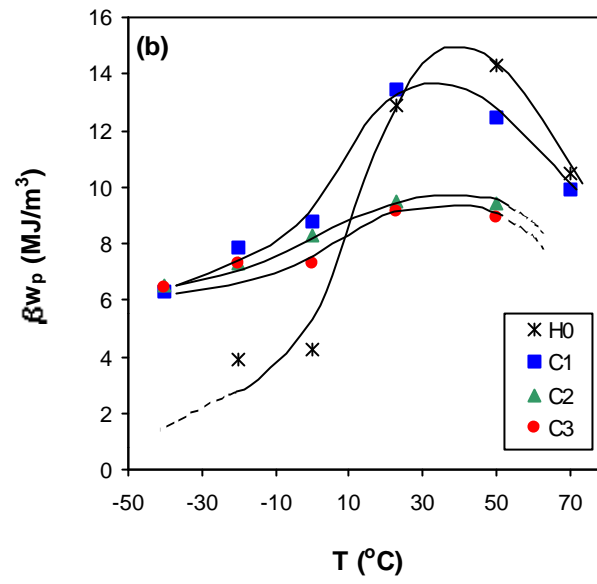
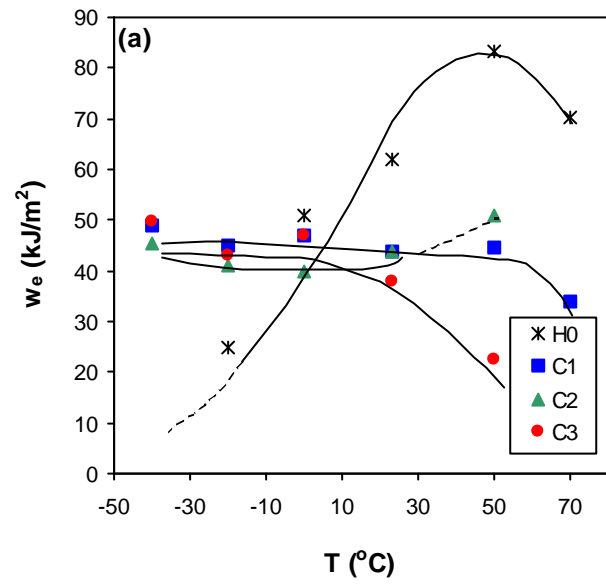


Fig. 5.79. Evolución de los distintos parámetros de fractura EWF con la temperatura de ensayo para los diferentes materiales estudiados: (a) w_e ; (b) βw_p ; (c) β ; (d) w_p .

Tabla 5.17. Parámetros EWF de los cuatro materiales estudiados (H0, C1, C2 y C3) en función de la temperatura de ensayo.

T (°C)	H0				C1				C2				C3			
	w_e (kJ/m ²)	bw_p (MJ/m ³)	b (-)	w_p (MJ/m ³)	w_e (kJ/m ²)	bw_p (MJ/m ³)	b (-)	w_p (MJ/m ³)	w_e (kJ/m ²)	bw_p (MJ/m ³)	b (-)	w_p (MJ/m ³)	w_e (kJ/m ²)	bw_p (MJ/m ³)	b (-)	w_p (MJ/m ³)
70	70.3	10.5	0.088	119	34.0	9.90	0.106	93.4	-	-	-	-	-	-	-	-
50	83.4	14.3	0.105	136	44.6	12.5	0.166	75.1	51.1	9.42	0.144	65.4	22.6	8.89	0.139	63.9
23	62.0	12.9	0.066	196	43.8	13.4	0.117	115	43.9	9.49	0.125	76.1	37.8	9.12	0.100	91.2
0	51.1	4.23	0.019	222	46.8	8.79	0.181	48.6	39.9	8.29	0.205	40.3	46.8	7.32	0.313	23.3
-20	25.0	3.89	0.015	246	45.1	7.89	0.182	43.4	41.2	7.33	.0197	40.5	43.2	7.31	0.290	25.2
-40	-	-	-	-	49.0	6.28	0.14	44.9	45.5	6.49	0.163	39.8	49.8	6.42	0.252	25.5

Efecto de la temperatura sobre el término esencial

En relación con el término esencial, en la Fig. 5.79-a, se puede observar que w_e es más sensible a la temperatura de ensayo para el H0 que para los EPBC. Para el H0, w_e aumenta muy bruscamente con T pasando por un máximo hasta que el material pierde su cohesión estructural a partir de 50 °C. En cambio, los EPBC presentan valores de w_e similares ($\sim 45 \text{ kJ/m}^2$) hasta una temperatura umbral (T_u). Esta T_u , por encima de la cual w_e empieza a disminuir, parece existir en todos los materiales estudiados a excepción del C2 (posiblemente atribuido al error experimental). Se puede resaltar también que T_u disminuye a medida que el C_{Et} aumenta (alrededor de 50-60 °C para H0 y C1, y 20-30 °C para el C3). Para $T < T_g^P$, w_e es claramente superior para los EPBC comparado con el H0.

Efecto de la temperatura sobre el término no-esencial

Si se analiza la influencia de la temperatura sobre el término no-esencial, se puede observar en la Fig. 5.79-b que, para el H0, bw_p aumenta muy claramente con T , alcanzando un máximo hacia los 40 °C (de forma parecida a los resultados de w_e), y disminuyendo a partir de esta temperatura. Como se ha comentado, no se dispone de datos para el H0 a -40 °C, pero parece lógico estimar que este término tiende a cero a medida que T disminuye, ya que la zona plástica es casi inexistente a muy bajas T [44]. El incremento de bw_p , muy pronunciado para los datos del H0, se hace menos acentuado a medida que aumenta el C_{Et} , aunque la forma de la tendencia se mantiene. De igual modo que ocurre con el w_e , a bajas T los EPBC presentan mayores valores de bw_p que el H0.

A partir de los valores de b (Fig. 5.79-c), se calcula w_p , mostrado en la Fig. 5.79-d. El material H0 presenta valores de w_p más elevados que los EPBC en todo el rango de temperaturas explorado, y, en general, este valor se reduce a medida que aumenta el C_{Et} . Al aumentar T , w_p disminuye de forma continua para el H0. En cambio, los EPBC muestran una dependencia totalmente diferente. Por un lado, existe un máximo que concuerda perfectamente con el pico de $\tan \delta$ (Fig. 5.2), relacionado con la T_g^P . Por otro lado, para $T < 0$ °C, la variación de T no parece afectar el término w_p .

Discusión

La dependencia de la tenacidad a la fractura con la temperatura ha sido tratado ampliamente en la literatura [12, 159-165]. Sims [160], y particularmente Williams y colaboradores [161-164, 166], han tratado el caso de sistemas basados en PP, básicamente a velocidades de impacto. Gran parte del trabajo se han centrado en la cuestión sobre la correlación entre los mecanismos de absorción de energía y los procesos de relajación molecular que ocurren en el material. Otro tema de importante discusión ha sido el papel del calentamiento adiabático que se produce en la punta de la grieta [164, 165], que también puede ser responsable de un incremento de la tenacidad. No obstante, en el presente trabajo, esta segunda consideración se puede descartar, ya que, por el reducido espesor de los materiales estudiados, y las bajas velocidades involucradas, no se permite una acumulación importante de calor. En este sentido, parece lógico suponer que una interesante explicación pueda venir por las relaciones del comportamiento a fractura con las relajaciones moleculares del material. Además, para relacionar la estructura del material con el comportamiento a fractura, deben considerarse las variaciones de los mecanismos de deformación del material con la T , como se verá en la sección siguiente.

5.4.3 Mecanismos de deformación

En esta sección, se presenta un estudio por SEM de los micromecanismos de deformación presentes en los materiales H0, C1, C2 y C3. Mediante esta técnica de microscopía, se han observado las probetas de los ensayos descritos en la sección anterior, realizados en el rango de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, para estudiar la evolución de los mecanismos de deformación en función de la temperatura de ensayo y del C_{Et} .

5.4.3.1 Fractografía

El estudio fractográfico ha sido útil para entender los procesos de fractura que ocurren en una probeta DDENT. Inicialmente, cuando una probeta entallada es ensayada (a bajas velocidades de deformación), el ligamento cede antes del inicio de la propagación, fenómeno observable en los copolímeros por el emblanquecimiento por tensión. Esta pérdida de transparencia se puede relacionar con los procesos de deformación que ocurren en el material, que contribuyen a la disipación de energía, y llevan a

una reducción localizada del espesor de probeta en el área del ligamento, y posteriormente, al inicio de la propagación. Durante el avance de la grieta, el material que ya ha *cedido* anteriormente continúa deformándose, particularmente en la zona de la punta de la grieta, hasta la fractura final. Así, el estudio fractográfico (Fig. 4.5-a) puede dar información relativa al trabajo de fractura superficial, así como al trabajo de estricción (por la posibilidad de medir el espesor final). Como ejemplo, el aspecto de la *zona de entalla* (definida en la sección 4.3.1), se puede comparar entre el H0 ensayado a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 5.80-a) y el C2 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 5.80-b), donde se observa el importante efecto combinado de la T y del C_{Et} , que producen un aumento considerable de la ductilidad y de la deformación plástica.

Como podrá verse, en cada una de las figuras que se muestran en esta sección, se ha incluido un recuadro con una micrografía del área de ligamento correspondiente a la misma probeta observada por SEM, con una flecha indicando el punto exacto examinado.

La presencia de *labios de cizalla* (*shear-lips*), que se puede observar en todas las muestras ensayadas, es un reflejo del estado predominante de *tensión plana* en los films estudiados. Es particularmente interesante resaltar que, en el estado menos favorable para *tensión plana* (material H0 ensayado a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), estos labios son claramente visibles (Fig. 5.80-a). También debe hacerse notar que el estado predominante de *tensión plana* es el responsable del “desplazamiento” de la transición de dúctil-frágil del iPP homopolímero a temperaturas inferiores de lo que es habitual con probetas de mayor espesor, cuya fractura se produce en *deformación plana* (alrededor de $0\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el homopolímero, y entre -80 y $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los EPBC, según su C_{Et} [162, 167, 168]). A $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, el material H0 muestra fractura inestable y cuasi-frágil, con tres regiones diferentes con distintos regímenes de fractura: una primera región bastante plana de propagación estable (cerca de la entalla), una región rugosa de propagación inestable, y finalmente una región de fractura frágil e inestable (aunque esta región no es visible en la Fig. 5.80-a, en el recuadro insertado se pueden ver una importante área de fractura frágil en la zona central, a partir de la cual se han propagado diversas grietas).

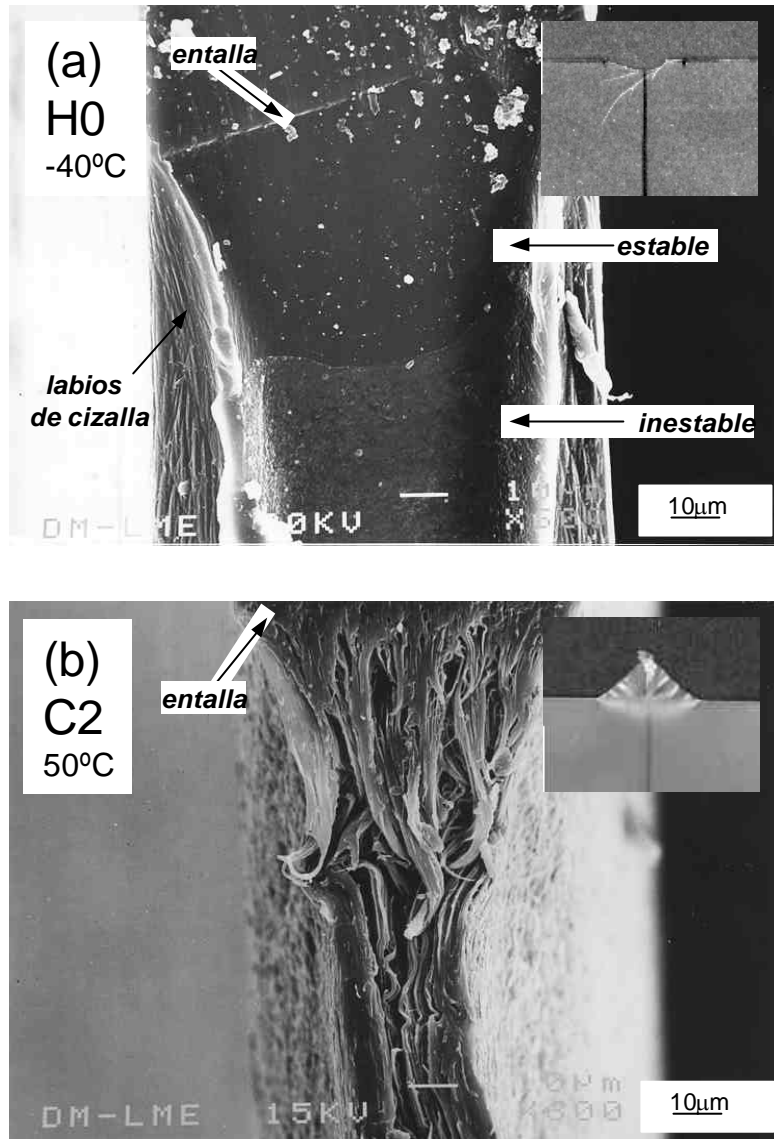


Fig. 5.80. Ejemplos de superficies de fractura observadas por SEM en dos muestras diferentes: (a) H0 ensayado a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, presentando un comportamiento inestable y distintas regiones de fractura; (b) C3 ensayado a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, presentando una fractura estable con gran ductilidad.

Influencia del contenido de etileno sobre la deformación en la superficie de fractura

En las Fig. 5.81 y Fig. 5.82, se muestra la superficie de fractura de la zona *central* de probetas de los materiales estudiados ensayadas a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para una mejor comparación, es importante tener en cuenta que en un caso ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$, Fig. 5.81), el H0 presentó el mayor valor de tenacidad, mientras que en otro ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, Fig. 5.82), el mismo material fue el menos tenaz. También es interesante resaltar que, tal y como era de esperar, una de las mayores diferencias entre las Fig. 5.81 y Fig. 5.82 (ver la micrografía del

recuadro) es el tamaño de la región deformada y consecuentemente de la deformación total de fractura. En la Fig. 5.81, se muestra la región *central* de los cuatro materiales deformados a 23 °C a una menor magnificación que en las imágenes precedentes (Fig. 5.80). Se puede observar que, mientras que el H0 presenta una superficie de fractura muy plana, su rugosidad aumenta claramente con el incremento del C_{Et} , indicando que la energía de fractura disipada en la superficie aumenta con el C_{Et} . Además, es interesante destacar la reducción del espesor, que pasa de un valor inicial de 90 μm a aproximadamente un tercio de este valor, ocurriendo para todos los materiales, independientemente del C_{Et} .

La Fig. 5.82 muestra la zona *central* de los cuatro materiales ensayados a -40 °C. En la Fig. 5.82-a, se puede ver que, en el H0 y a esta temperatura (la figura corresponde a la región *rugosa* de la superficie de fractura mostrada en la Fig. 5.80-a), existen indicios de deformación plástica pero con un nivel bajo, probablemente asociada a la formación de *crazing*, fenómeno que también ha sido observado a T_a para un iPP solicitado a altas velocidades de deformación [158]. Según los autores del trabajo citado, la rugosidad superficial se debe al resultado de propagaciones simultáneas de *crazes* originadas en distintos planos de fractura. Debe tenerse en cuenta que, para el H0 ensayado a -40 °C, este tipo de superficie no es el más importante en cuanto a la proporción del área de fractura, sino que predomina el tipo de fractura totalmente frágil en el que, observada a los mismos aumentos, casi no se aprecia plasticidad.

Así, puede afirmarse que la fractura del H0 a la temperatura más baja involucró una combinación de mecanismos de disipación de energía entre *crazing* y cedencia por cizalladura, éste último interviniendo básicamente durante la formación de los labios de cizalla, mostrados en la Fig. 5.80-a, formados al inicio del ensayo.

Por otro lado, los EPBC, con fractura estable y dúctil a cualquier temperatura, muestran una superficie de fractura muy distinta, tal y como se puede ver en las Fig. 5.81-b,c,d y Fig. 5.82-b,c,d. Comparando las micrografías de estas dos figuras, se puede ver que, para C_{Et} bajos, el aspecto superficial de la fractura es muy plano, mientras que a medida que el C_{Et} aumenta, el nivel de deformación plástica se incrementa muy claramente. Estos resultados sugieren que el trabajo disipado en la región circundante al recorrido de la grieta es mayor para C_{Et} más elevados.

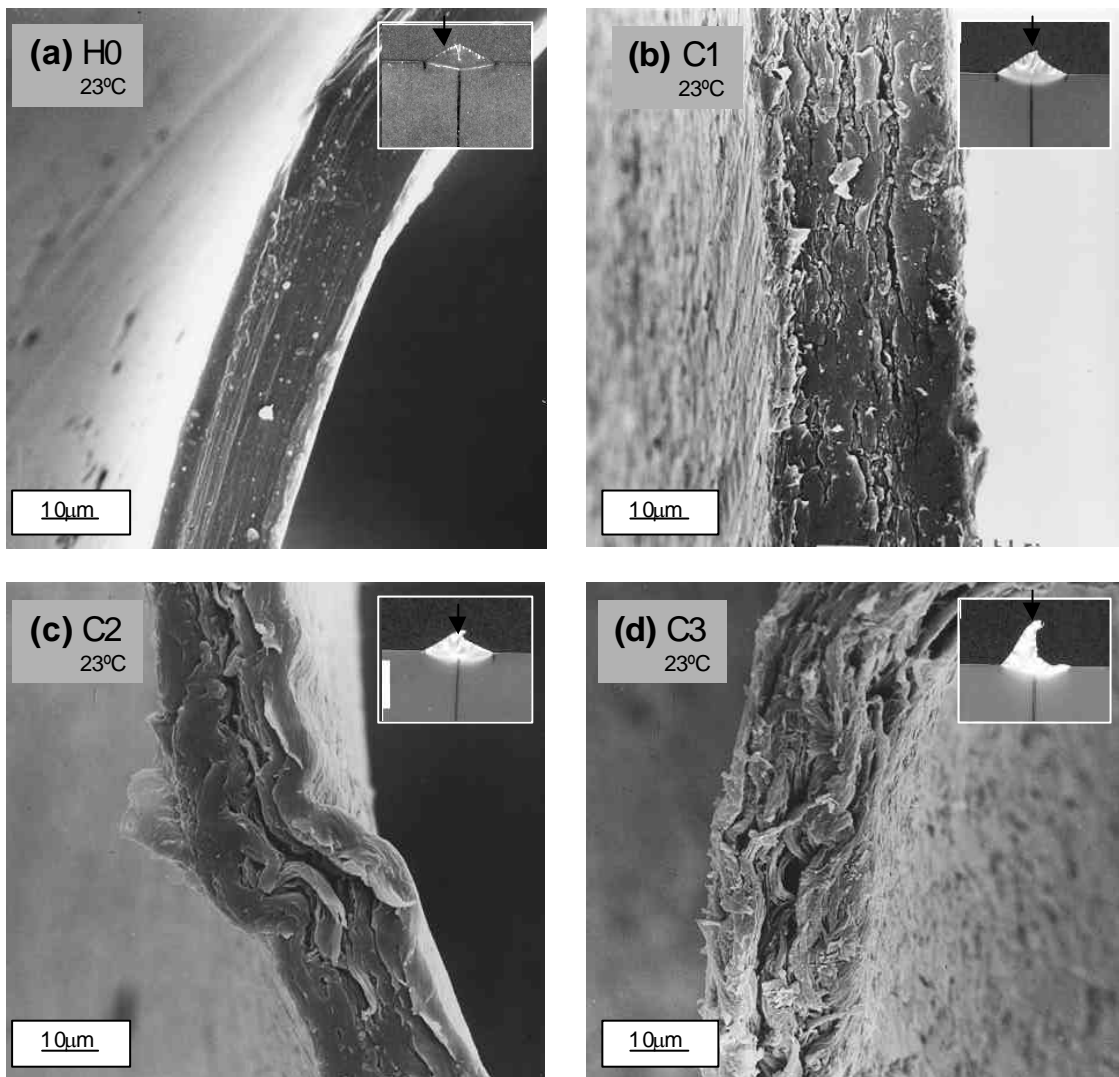


Fig. 5.81. Micrografías obtenidas por SEM de la superficie de fractura de la región central para los cuatro materiales ensayados a 23 °C (la flecha en la fotografía del recuadro muestra el punto correspondiente a la imagen de SEM).

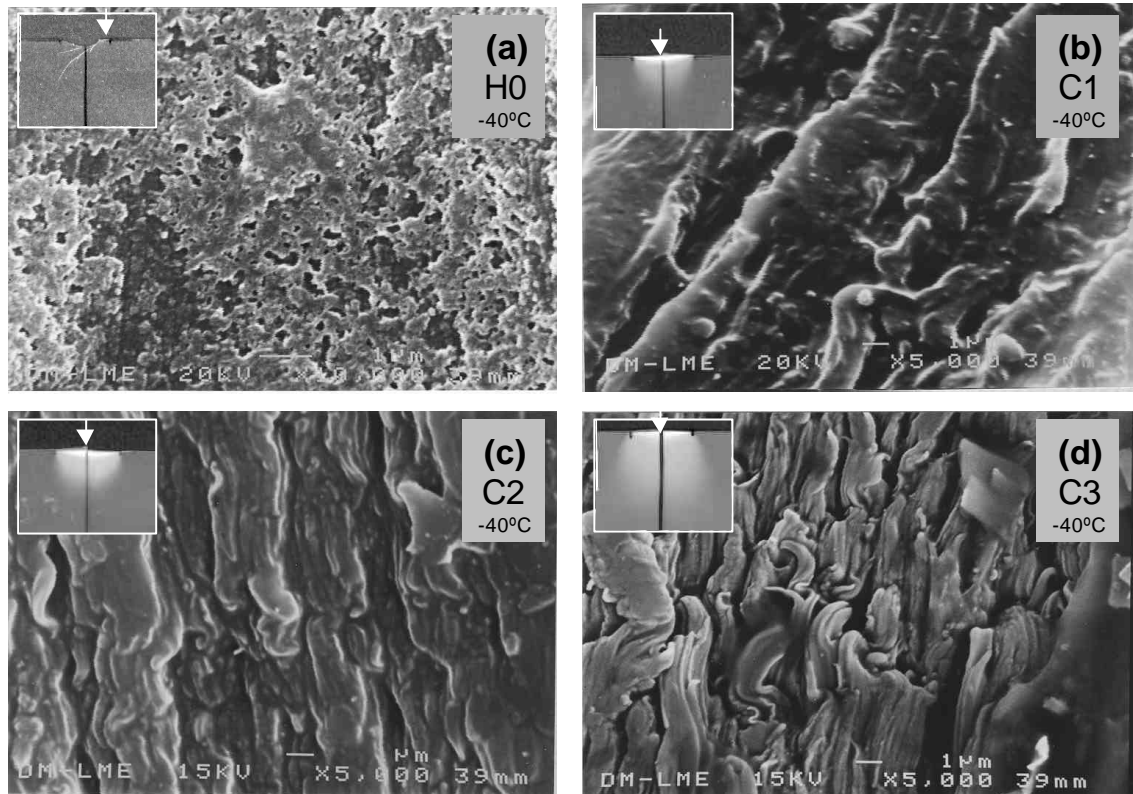


Fig. 5.82. Micrografías obtenidas por SEM de la superficie de fractura de la región central para los cuatro materiales ensayados a -40°C (la flecha en la fotografía del recuadro muestra el punto correspondiente a la imagen de SEM).

Influencia de la temperatura de ensayo sobre la deformación en la superficie de fractura

Con el objetivo de analizar el efecto de la temperatura, se muestra en las Fig. 5.83 y Fig. 5.84 el aspecto de las superficies de fractura de un mismo material (C2) ensayado a distintas temperaturas, tomadas de la región *central* y de la *entalla* respectivamente. Al observar estas imágenes, se puede apreciar una notable evolución en función tanto de T , como de la región observada. En la Fig. 5.83, las microfotografías tomadas en la región *central* del material C2 revelan unas diferencias claras, siendo el nivel de deformación muy superior a medida que aumenta la temperatura. También se observa una orientación de la estructura deformada, que coincide con la dirección de propagación. Las imágenes tomadas del mismo material, pero en la zona de *entalla* (Fig. 5.84), proporcionan el mismo tipo de información que las precedentes. Comparando ambas figuras, se puede observar que la superficie de fractura presenta un mayor grado de cavitación cerca de la entalla que lejos de ella. Una posible explicación puede residir en la mayor

concentración de tensiones existente durante el inicio de la propagación en la zona cercana a la entalla. También debe tenerse en cuenta que la velocidad de propagación es bastante más lenta en la fase inicial de la fractura (zona de *entalla*) que al final de ella (zona *centra*), lo que puede provocar estas diferencias en el tipo de fractura.

Comparando las Fig. 5.83 y Fig. 5.84 con las Fig. 5.81 y Fig. 5.82, se puede concluir que aumentar la temperatura tiene un efecto similar a aumentar el C_{Et} . Todos los copolímeros presentaron deformación plástica, con un mecanismo de deformación combinado entre cavitación y cedencia por cizalladura. Sin embargo, mientras que a bajas temperaturas las superficies presentaron poca deformación (Fig. 5.83-c y Fig. 5.84-c), a mayores temperaturas el grado de deformación aumentó fuertemente, presentando una estructura cavitada y fibrilar muy clara, especialmente a 50 °C (Fig. 5.84-a). La comparación de las probetas fracturadas revela que el espesor final (después de la estricción) depende de T , siendo inferior a mayores temperaturas. Aunque no se puede observar directamente el espesor final en las figuras mostradas, sí que se puede relacionar con las fotografías de los recuadros insertados, donde, a mayor temperatura, se aprecia una mayor deformación del ligamento.

El efecto en el homopolímero es distinto comparado con el de los copolímeros, tal y como se ha discutido en la sección anterior, con comportamiento dúctil y estable pero con poca deformación plástica visible en la superficie de fractura para $T \geq -20$ °C, y con una transición dúctil-frágil para $T \approx -20$ °C.

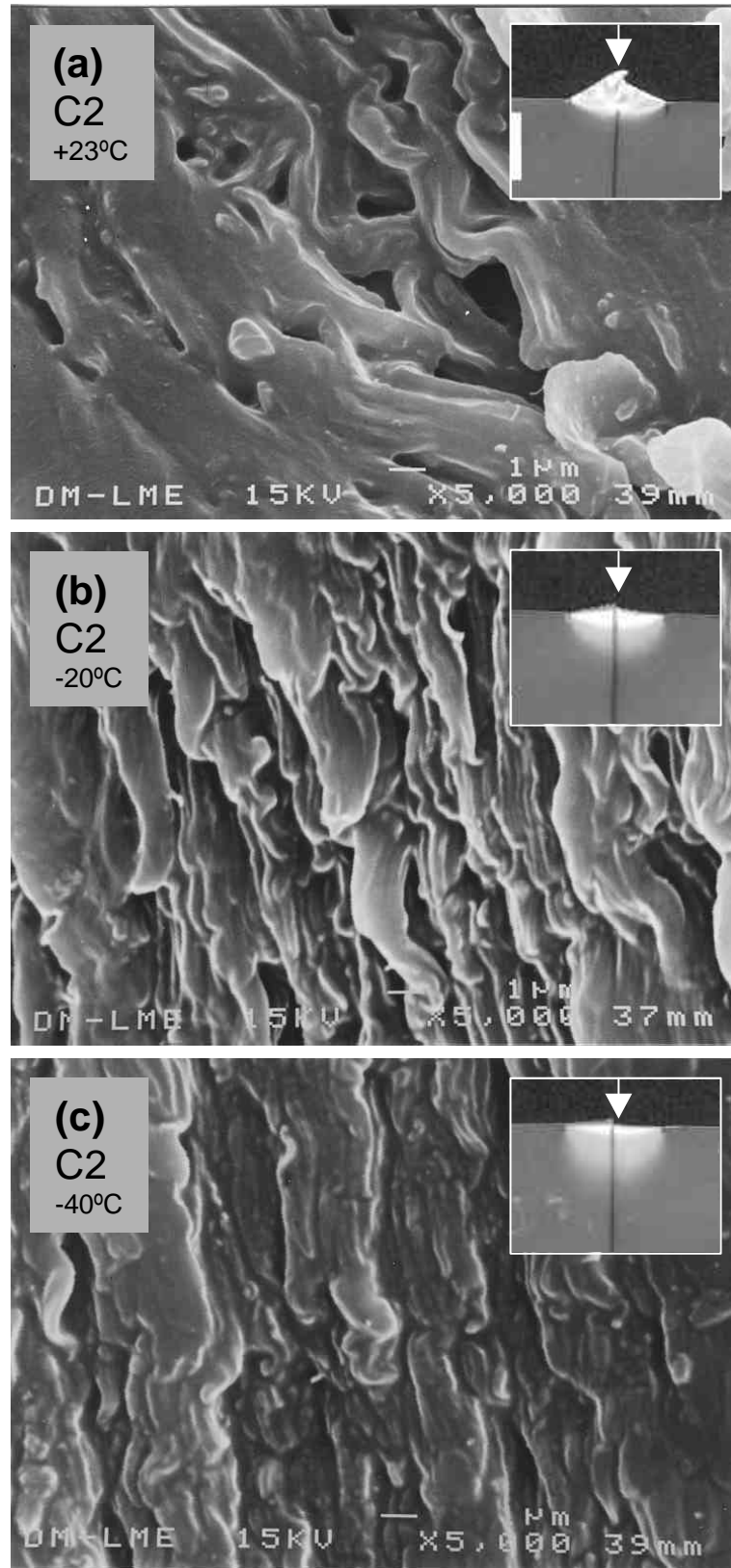


Fig. 5.83. Micrografías obtenidas por SEM de la superficie de fractura de la región central para el material C2 ensayado a tres temperaturas diferentes: (a) 23 °C; (b) -20 °C; (c) -40 °C (la flecha en la fotografía del recuadro muestra el punto correspondiente a la imagen de SEM).

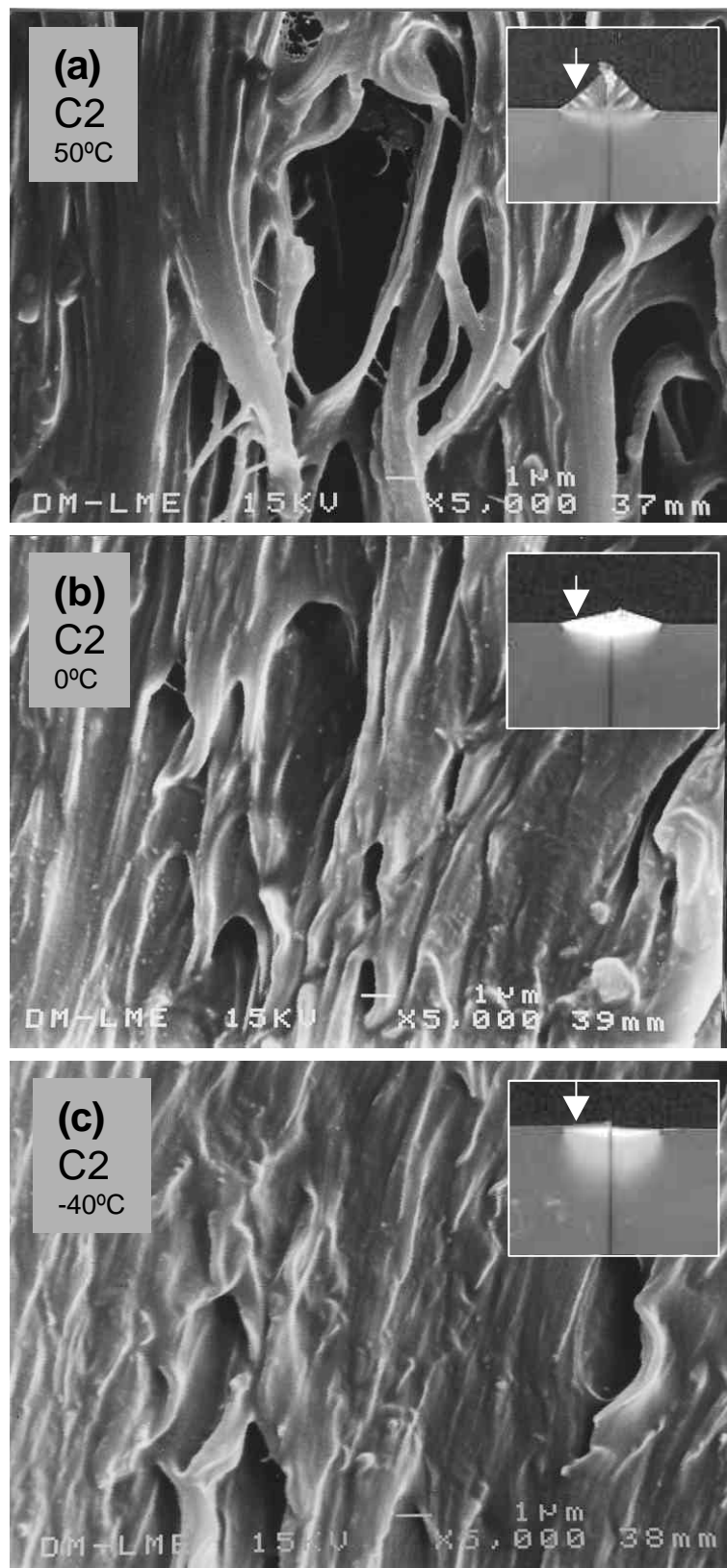


Fig. 5.84. Micrografías obtenidas por SEM de la superficie de fractura de la región de la entalla para el material C2 ensayado a tres temperaturas diferentes: (a) 50 °C; (b) 0 °C; (c) -40 °C (la flecha en la fotografía del recuadro muestra el punto correspondiente a la imagen de SEM).

5.4.3.2 Observaciones por SEM de las secciones de las zonas deformadas

La observación por SEM de las secciones tomadas en la zona deformada (ver Fig. 4.5-b) es útil para analizar las diferencias entre las dos regiones distintas de la zona plástica, la IOPZ y la DOPZ. En la Fig. 5.85, se muestran como ejemplo micrografías tomadas en secciones de los materiales C1 y C3 ensayados a 0 °C, tanto en la región IOPZ como en la DOPZ (el C2 presenta un comportamiento intermedio). Tal y como se puede observar, en los copolímeros, el emblanquecimiento por tensión es debido a la aparición de un gran número de vacíos en el interior del material, con un diámetro de alrededor de 1 μm . Probablemente, la secuencia de formación de este fenómeno es el siguiente. Estos microvacíos aparecen inicialmente en la DOPZ, con una forma esférica (Fig. 5.85-b,d). A medida que aumenta la tensión –y la deformación-, estos vacíos esféricos se alargan en la dirección de la tensión, aumentando de tamaño, y coalesciendo con los vacíos vecinos. Probablemente, este último mecanismo se produce por cedencia por cizalladura. El resultado final es un aumento del nivel de emblanquecimiento debido a la mayor presencia de discontinuidades (vacíos) en el material, y que, macroscópicamente, forman la IOPZ (ver la secuencia de fotografías de la Fig. 5.74-b). En la literatura, se ha tratado con profundidad este mecanismo de deformación en diferentes sistemas modificados con fase elastomérica, identificándose el mecanismo combinado de cedencia por cizalladura y cavitación como el mecanismo de refuerzo [155-157]. Sin embargo, todavía no está claro cuál de los dos mecanismos es el más importante desde un punto de vista de disipación energética.

A diferencia de los EPBC, el H0 no presenta ningún tipo de cavitación, lo que indica que este mecanismo se asocia a la presencia de una segunda fase (etilénica en el caso de los copolímeros estudiados). Así, y a menos que esté en un rango de T bajas en el que predomine el fenómeno de *crazing*, el H0 deforma únicamente por el mecanismo de cedencia por cizalladura, y, al no presentar cavitación, no se observa emblanquecimiento por tensión.

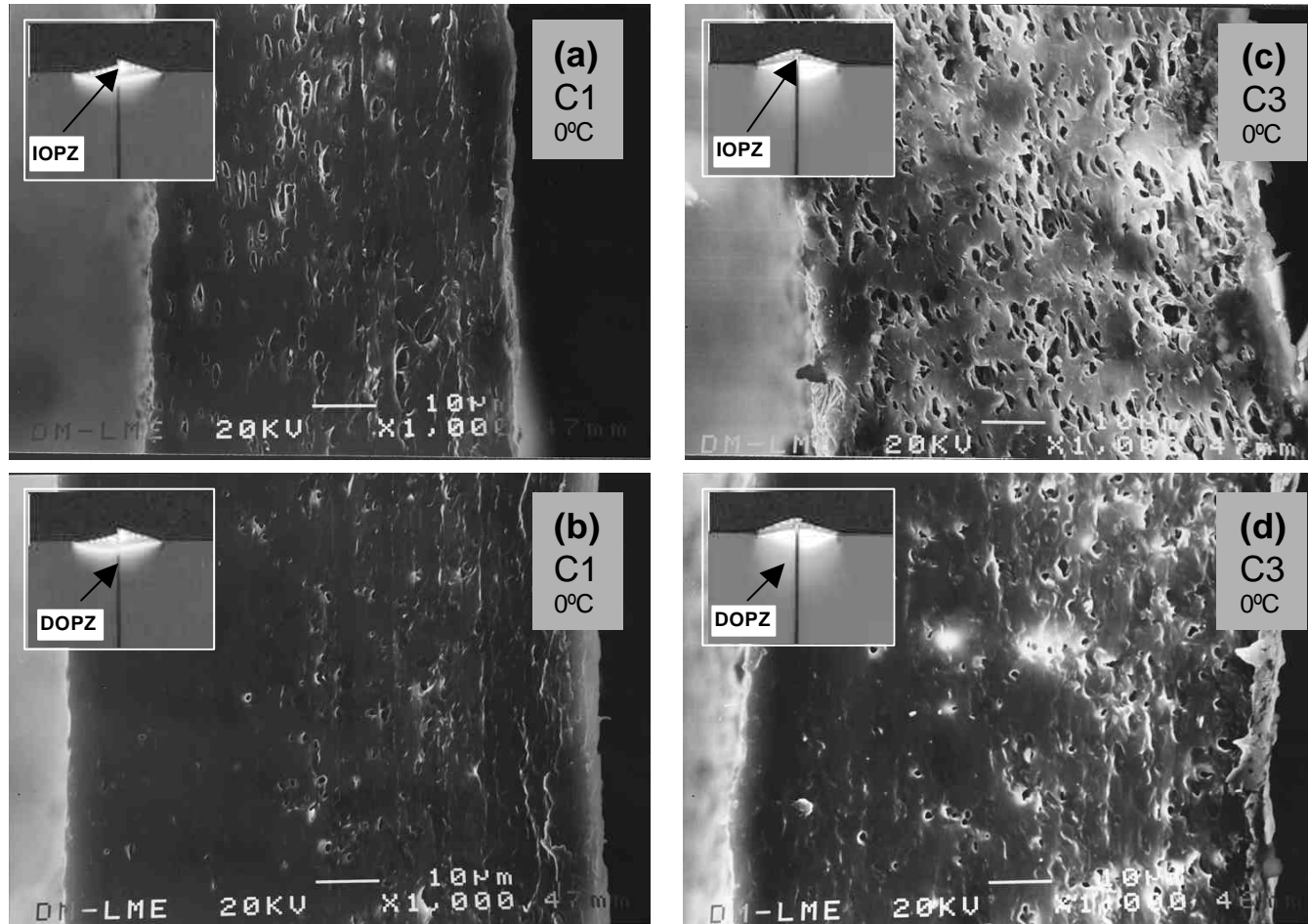


Fig. 5.85. Micrografías obtenidas por SEM del interior del material de las muestras C1 y C3 ensayadas a 0 °C. Las figuras (a) y (c) corresponden a la IOPZ, mientras que las figuras (b) y (d) corresponden a la DOPZ (la flecha en la fotografía del recuadro muestra el punto correspondiente a la imagen de SEM).

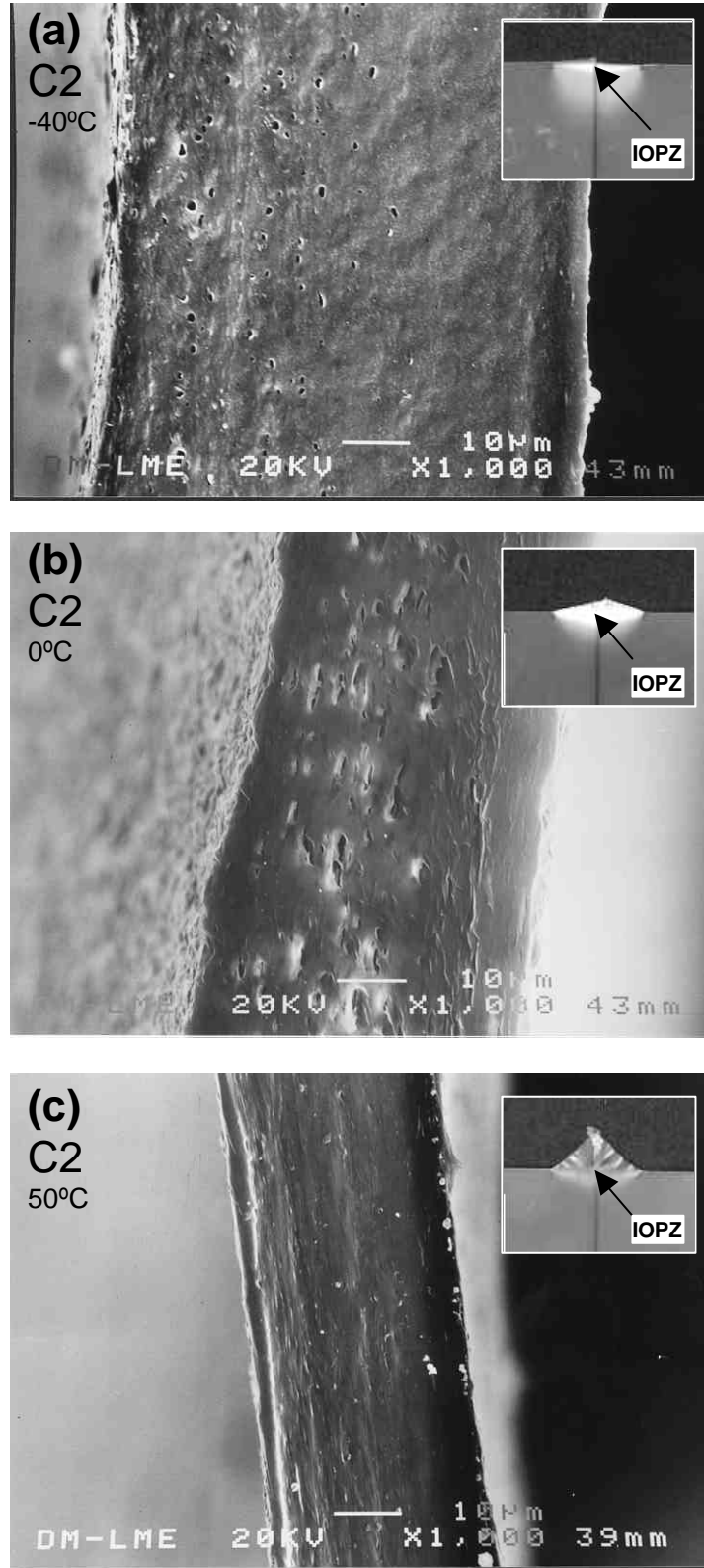


Fig. 5.86. Micrográficas obtenidas por SEM del interior del material en la IOPZ de las muestras C2 ensayadas a (a) -40 °C; (b) 0 °C, (c) 50 °C (la flecha en la fotografía del recuadro muestra el punto correspondiente a la imagen de SEM).

Influencia de la temperatura sobre la deformación interna del material

En la Fig. 5.86, se puede observar la influencia de la temperatura en las micrografías de las secciones del material C2, en las que se presenta el aspecto en sección de la probeta en la región de IOPZ para tres temperaturas diferentes. Se observa que, para los EPBC, a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, aparecen algunos vacíos esféricos (Fig. 5.86-a), que no están deformados en ninguna de las dos regiones (ni en la DOPZ ni tampoco en la IOPZ). A $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 5.86-b), la imagen revela que los vacíos inicialmente esféricos se han deformado en la dirección de tracción, y comparando con la imagen anterior se puede observar una mayor densidad de agujeros. A $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 5.86-c), el fenómeno de cavitación desaparece, concordando con el aspecto macroscópico de la probeta deformada, que no presenta emblanquecimiento por tensión.

Estos resultados se pueden explicar tal como sigue. Mientras las dos fases presentes en el material están en un rango de T por encima de sus respectivas temperaturas de transición vítrea, es posible la deformación homogénea, y no ocurre separación entre ambas fases durante la deformación. Este sería el caso de la Fig. 5.86-c ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$). En cambio, para $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, la deformación de la fase propilénica está restringida, ya que la temperatura de ensayo está por debajo de su T_g (entre 0 y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$), mientras que la fase etilénica está por encima de su T_g . Así, la diferencia entre las capacidades de deformación de ambas fases produce una deformación heterogénea que, como resultado, conlleva la formación de vacíos esféricos en el material. A la temperatura de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 5.86-b), se presenta un caso intermedio en el que, a pesar de que la deformación es heterogénea (se aprecia cavitación), la matriz propilénica también alcanza un nivel importante de deformación, que puede observarse debido a que produce una clara deformación de los microvacíos, que se alargan, y una importante reducción del espesor (se puede apreciar en la Fig. 5.86-b que el espesor pasa de las $90\text{ }\mu\text{m}$ iniciales a las aproximadamente $40\text{ }\mu\text{m}$ finales). Es interesante notar que, en el caso de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, la reducción del espesor es casi despreciable.

También debe resaltarse que mediante la observación de las secciones por SEM, se ha denotado otra particularidad de los films estudiados. Tal y como se puede observar en varias figuras (Fig. 5.85-b,d y Fig. 5.86-a,b), la repartición de los vacíos no es homogénea en la sección del film, concentrándose mayoritariamente en una de las caras del film. Se considera que la razón de esta morfología de deformación asimétrica se puede relacionar con el proceso de transformación. Efectivamente, después de la

extrusión, el proceso de enfriamiento por contacto que tiene lugar en el rodillo frío (Fig. 3.4) empieza por una cara del film, produciendo una microestructura resultante diferente entre sus dos caras debido al distinto gradiente de temperatura y, por lo tanto, a su distinta velocidad de enfriamiento. Aunque se ha considerado que esta heterogeneidad no afecta de forma significativa a las conclusiones de este trabajo, se está llevando a cabo una investigación complementaria para su confirmación.

Influencia del contenido de etileno sobre la deformación interna del material

Una de las conclusiones evidentes sobre la influencia del C_E que ya ha sido mencionada es la inexistencia de cavitación –y por consiguiente de emblanquecimiento por tensión- en el homopolímero. Tal y como puede verse en la Fig. 5.87, en la que se muestra la región de la estricción, no se observa la presencia de microvacíos, lo que sugiere que el mecanismo de cedencia por cizalladura debe ser el único mecanismo presente en el caso de fractura dúctil del homopolímero. También es interesante resaltar que, tal y como se observa en esta figura, el fenómeno de estricción ocurre de forma mucho más localizada que en los EPBC, en los que la reducción de espesor es más progresiva.

En cuanto a los copolímeros, el aumento del C_{Et} produce un claro incremento de la densidad de microvacíos (Fig. 5.85), tanto en la DOPZ como en la IOPZ.

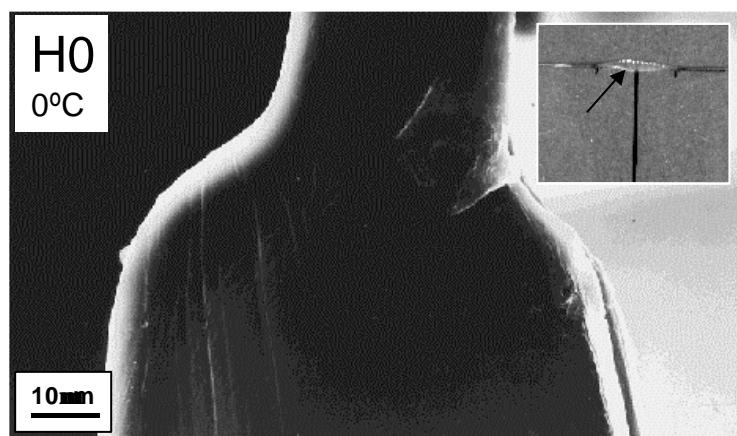


Fig. 5.87. Micrografía obtenida por SEM de una sección de una muestra del material H0 ensayada a 0 °C, en la que se muestra la zona de la estricción localizada (la flecha en la fotografía del recuadro muestra el punto correspondiente a la imagen de SEM).

5.4.3.3 Relaciones entre los parámetros de fractura y las observaciones por SEM

En las dos secciones precedentes, se han mostrado los resultados del estudio fractográfico. Sin embargo, el estudio más interesante consiste en relacionar estas observaciones con los resultados de los parámetros de fractura que caracterizan el material, calculados en la sección 5.4.2, y resumidos en la Fig. 5.79. En esta figura, se puede apreciar que, por un lado, el homopolímero presenta unos parámetros de fractura mucho más sensibles a cambios de temperatura que los EPBC, con menores valores que los copolímeros para $T < T_g$, y el resultado opuesto para $T > T_g$. Por otro lado, la transición dúctil-frágil que sufre el homopolímero no aparece para los EPBC en el rango de temperaturas estudiado.

Si analizamos los resultados encontrados para el rango de temperaturas por debajo de T_g , se ha mostrado en las secciones anteriores que el fenómeno de *crazing* aparece en el H0 para $T < -20$ °C, produciendo un comportamiento frágil con un consumo de energía bajo (aunque no se dispone de datos rigurosos por no haberse podido aplicar el método EWF a -40 °C). La presencia de un pequeño contenido de etileno en el material es responsable de la aparición de mecanismos que consumen importantes cantidades de energía durante la deformación, tales como cavitación y cedencia por cizalladura, debido a que la deformación plástica puede producirse en la fase etilénica, que está a una $T > T_g^E$. Estos resultados son coherentes con los parámetros de fractura calculados (Fig. 5.79), que presentaban valores bajos de w_e y de bw_p para el H0 a $T < 0$ °C, en comparación con los EPBC. Como puede observarse, no hay una diferencia substancial entre los valores de w_e y de bw_p de los distintos copolímeros, lo que indica que un incremento del C_{Et} , y en consecuencia un incremento del fenómeno de cavitación, tal y como se ha demostrado previamente, no conlleva necesariamente a una mayor tenacidad. Es particularmente interesante tomar en consideración el caso del H0 ensayado a -20 °C, ya que presenta una deformación –muy reducida– por cedencia por cizalladura (con la presencia de algunas *crazes*, aunque muy pocas), si bien la T de ensayo está por debajo de la T_g del iPP. Como consecuencia lógica, se puede observar que los parámetros de fractura son particularmente reducidos.

Si ahora nos centramos en los resultados para T superiores a 0 °C, se observa que w_e es claramente superior para el H0 comparado con los EPBC,

mientras que la diferencia es más gradual si tomamos en consideración el término bw_p . Los materiales H0 y C1 presentan valores similares de trabajo plástico, y los materiales C2 y C3 tienen valores menores. En este rango de T , la mayoría del trabajo se disipa mediante procesos de cedencia por cizalladura, y se ha observado que el fenómeno de cavitación ya no ocurre para $T > T_a$ (Fig. 5.86). En las mismas condiciones de T , el consumo energético asociado al mecanismo de cedencia por cizalladura es menor en un copolímero rico en etileno. Estos resultados concuerdan con los calculados por Ferrer et al. [169] para un LDPE a T_a de 90 μm de espesor, para el que se obtuvieron los valores de $w_e = 24.3 \text{ kJ/m}^2$, y $bw_p = 5,1 \text{ MJ/m}^3$, ambos claramente inferiores a los de los EPBC estudiados en este trabajo.

También debe observarse que la hipótesis de que el término w_e incluye consumos de energía asociados a otros fenómenos aparte del de creación de dos nuevas superficies [60, 101] se refuerza por el hecho de que, a T elevadas, el H0 presenta mayores valores de w_e que a bajas T , presentando sin embargo una rugosidad superficial (que se podría asociar al trabajo de creación de superficie de fractura) mucho menor que los copolímeros (Fig. 5.81 y Fig. 5.87). Así, es bastante razonable incluir, en el término w_e , los trabajos involucrados en la cedencia del ligamento y su posterior estricción. En este sentido, el incremento que sufre el término w_e para el H0, y que no ocurre para los EPBC (observar la evolución de w_e en la Fig. 5.80-a), puede atribuirse al incremento de la energía consumida en la cedencia y estricción del ligamento por el mecanismo de cedencia por cizalladura. Con respecto a los copolímeros, aunque la apariencia de las superficies de fractura induce a creer que a mayor T se disipa una mayor cantidad de energía en la superficie creada (ver Fig. 5.83 y Fig. 5.84), el término w_e no aumenta, sino que en realidad es constante hasta 30 °C y disminuye a partir de esta T . Este resultado indica que la energía disipada relacionada con los procesos de deformación que ocurren en la FPZ distintos de la creación de superficie de fractura (cedencia y estricción del ligamento) son los que realmente controlan el valor de la tenacidad.

Otro resultado importante es la evolución del trabajo plástico con T . Se puede ver en la Fig. 5.80-b que, para todos los materiales, bw_p aumenta a medida que T es más elevada, pasando por un máximo alrededor de 40 °C. La evolución de bw_p se relaciona con la de los dos términos que incluye: por un lado, el tamaño de la zona en la que esta energía se consume (básicamente la IOPZ, como se ha demostrado en las secciones previas), y representada por el factor de forma b ; por el otro, la densidad del trabajo plástico o no-

esencial específico, w_p . La dependencia de w_p con la T , representada en la Fig. 5.88-a (adaptada de la Fig. 5.79-c), es muy distinta para el homopolímero que para los copolímeros. Para el H0, se observa una caída de w_p con T en todo el rango estudiado, mientras que para los EPBC existen claramente dos regímenes distintos, aproximadamente delimitados por la T_g^P .

Por encima de T_g^P , se observa una tendencia de w_p similar entre los EPBC y el H0, con una reducción de w_p con un incremento del C_{Et} . Este último resultado concuerda con las observaciones realizadas por Ferrer *et al.* [169], que mostraban que para un grado de LDPE, el valor de los diferentes parámetros EWF es inferior a los del iPP, a T_a (para una comparación simplificada, el caso del LDPE podría considerarse como el límite de un EPBC con 100% de etileno). En cambio, por debajo de T_g^P , se observa, para los copolímeros, una caída de w_p a medida que disminuye la temperatura.

Este resultado se puede relacionar con los resultados presentados previamente sobre los mecanismos de deformación. De igual forma que para la variación del término w_p , se ha visto que existe un cambio de un mecanismo a otro alrededor de T_g^P , únicamente para los EPBC. A $T < T_g^P$, ocurre el fenómeno de cavitación (conjuntamente con la cedencia por cizalladura), mientras que a $T > T_g^P$, el mecanismo predominante es la cedencia por cizalladura (sin cavitación). Además, se puede observar que en el caso del homopolímero en que no existe el fenómeno de cavitación, no se produce ninguna transición alrededor de la T_g^P .

También es interesante preguntarse cómo puede ser superior el término global de disipación de energía plástica, $\mathbf{b}w_p$, para los EPBC comparándolos con el H0, ya que w_p es muy superior para este último. La razón fundamental se encuentra en la dependencia del factor de forma de la zona plástica, \mathbf{b} , con la T (ver Fig. 5.88-b). Se puede observar que, especialmente a bajas T , \mathbf{b} es extremadamente dependiente del C_{Et} , con valores claramente superiores para los EPBC que para el H0. Cuando únicamente ocurre el mecanismo de cedencia por cizalladura (a T superiores), la diferencia entre los valores de \mathbf{b} de los distintos materiales es muy inferior.

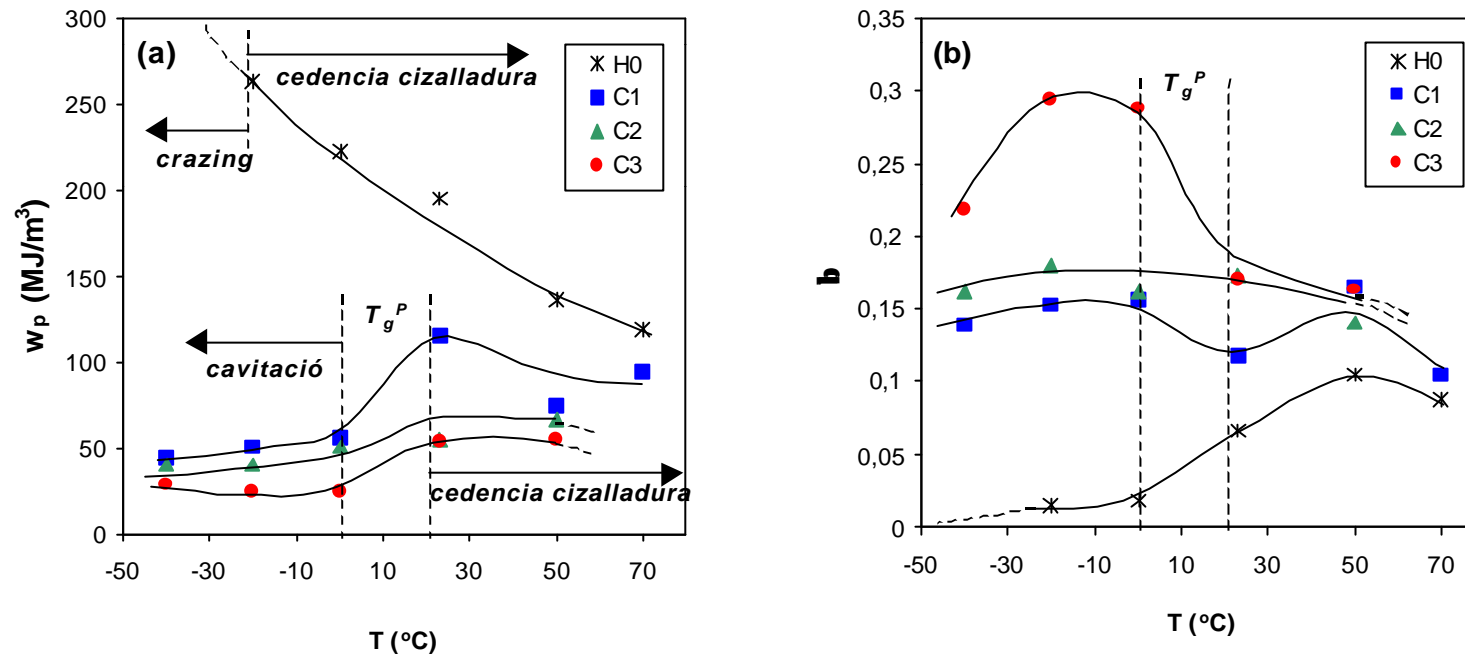


Fig. 5.88. Evolució de (a) w_p y (b) β en funció de T per als quatre materials estudiats. Se indiquen el rang de temperatures dels micromecanismes predominants, así como de la temperatura de transició vítre.

5.4.4 Conclusión

Se ha visto que con un incremento de la perfección cristalina producido por la transformación de sm-PP a α -PP por recocido, el término esencial aumenta y el no esencial disminuye para los materiales estudiados. Se puede explicar el fenómeno en términos de pérdida de transferencia de tensión a medida que se reduce el número de moléculas de enlace debido al crecimiento de las regiones cristalinas.

En relación con el fenómeno de PTT, aunque se debiera profundizar en ello, se ha observado que la transformación de fase de sm-PP a α -PP que se produce por deformación tiene un efecto distinto al de la transformación β -PP en α -PP [58], conllevando un mayor valor de w_e y un menor valor de bw_p para el material menos denso (sm-PP) comparado con el más denso (α -PP).

Los resultados del estudio de la relación entre la estructura cristalina y las propiedades de fractura refuerzan la idea propuesta por Karger-Kocsis [152] de que al variar un parámetro microestructural, es difícil aumentar simultáneamente w_e y bw_p .

El método EWF ha sido aplicado con éxito para la determinación de las propiedades de fractura de PP y EPBC en un amplio rango de temperaturas y en condiciones de *tensión plana*. Se observó la existencia de límites de aplicación del método en los extremos del rango de temperaturas investigadas. A bajas T , el homopolímero presentó un comportamiento frágil (material H0 para $T < -20$ °C). A altas T , los materiales más dúctiles presentaron el fenómeno de estricción sin propagación de grieta (materiales C2 y C3 para $T > 50$ °C). El material C1 es el único material para el que el método EWF es aplicable sin limitaciones de comportamiento en todo el rango investigado.

Los resultados muestran que el homopolímero es mucho más dependiente de la T que los EPBC. En el rango de T estudiadas, se observan dos tipos de comportamiento claros, delimitados por la temperatura de transición vítrea del PP. Por encima de T_g^{PP} , el H0 presenta una mayor disipación de energía que los EPBC. En cambio, por debajo de T_g^{PP} , el H0 presenta una transición dúctil-frágil, que no muestran los EPBC debido a la presencia de etileno. En este rango, los EPBC presentan mejores propiedades de fractura que el H0.

Especialmente a bajas T , se observa que el mayor efecto de la presencia del etileno es el incremento muy acentuado del tamaño de la zona plástica, que aumenta con el C_{Et} .

A partir de las observaciones fractográficas en el caso de los materiales estudiados, se concluye que existe una estrecha relación entre los mecanismos de deformación y la variación de los parámetros EWF. El comportamiento frágil del homopolímero a $T < -20^{\circ}\text{C}$, con un consumo bajo de energía, se ha atribuido a la baja movilidad molecular que a la vez inhibe la cedencia por cizalladura y favorece el mecanismo de *crazing* como el mecanismo dominante.

El emblanquecimiento por deformación, únicamente visible para los EPBC a $T \leq T_a$, se explica en términos de cavitación como mecanismo de deformación. Este mecanismo únicamente aparece en los polímeros multifásicos (EPBC en este caso) cuando la capacidad de deformación de las dos fases presentes es distinta, por la diferencia entre sus temperaturas de transición vítrea con respecto a la T de ensayo. El fenómeno de cavitación es más intenso a medida que aumenta el contenido de etileno, aunque esto no implica un incremento de la tenacidad a la fractura.

En términos de trabajo disipado, la IOPZ es la zona más importante (la creación de la DOPZ implica poca energía), y se relaciona con la deformación y coalescencia de los microvacíos que inicialmente se crean en la DOPZ por cavitación, y con la deformación de la matriz por cedencia por cizalladura. Esta energía se disipa durante todo el proceso de fractura.

En la FPZ, los factores que controlan la tenacidad (w_e) son los mecanismos relacionados con la cedencia y la estricción del ligamento, más que la creación de las dos nuevas superficies de fractura.

La evolución de w_p se puede explicar en términos del mecanismo de deformación dominante. Para el homopolímero, w_p aumenta con una disminución de la T hasta que el mecanismo de cedencia por cizalladura es reemplazado por el de *crazing*. Para los copolímeros, la aparición de la cavitación para $T < 20^{\circ}\text{C}$ produce una caída del término w_p . Por encima de 20°C , la tendencia de w_p es similar a la del homopolímero, dado que el mecanismo de deformación es el mismo (cedencia por cizalladura). Se concluye que el conjunto de trabajo plástico disipado globalmente,

representado por bW_p , depende en gran medida del tamaño de la IOPZ para el rango de T bajas.

Se ha demostrado que es difícil caracterizar las propiedades de fractura de los materiales dúctiles con un solo parámetro, porque existen numerosos fenómenos que ocurren simultáneamente durante la fractura. En este sentido, la comparación entre la tenacidad de distintos materiales utilizando el método EWF debería tener en cuenta tanto el término esencial como el no esencial, incluyendo el factor de forma.

Capítulo 6

Conclusiones generales

Capítulo 6. CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES

Las conclusiones de carácter más concreto se han presentado al final de cada subapartado del capítulo *Resultados y Discusiones*. A continuación, se listan las conclusiones de carácter general en términos relativos a la *técnica*, a su *sensibilidad* y *aplicabilidad*, a los *parámetros de fractura* que proporciona, a las *zonas de consumo de energía* que ocurren en el proceso de fractura, a los *mecanismos de deformación* predominantes en los materiales estudiados y, finalmente, a la *selección de materiales* aplicada a los materiales que se han investigado.

1. La **técnica** EWF es aplicable a films poliméricos dúctiles, como los films de polipropileno y copolímeros etileno-propileno, en condiciones de *tensión plana*, con probetas DDENT. Su aplicación permite investigar el comportamiento a fractura con espesores muy reducidos, a diferencia del método de la Integral J.
2. La técnica EWF muestra una buena **sensibilidad** para el estudio de la relación entre la estructura y las propiedades de fractura. Se han podido atribuir cambios de propiedades de fractura a variaciones de la microestructura cristalina del material, de la temperatura de ensayo y del contenido de etileno.
3. Para cada material a estudiar mediante la técnica EWF, es necesario establecer un marco que defina los límites de **aplicabilidad** del método, referentes a sus limitaciones geométricas (anchura, longitud, espesor de probeta y longitudes de ligamento) y morfológicas (excesiva ductilidad o fragilidad según la fase cristalina, el contenido de etileno o la temperatura de ensayo). Es necesario, además, establecer la metodología de análisis de resultados más adecuada (determinación de la geometría de la zona plástica y separación de los datos según su estado de tensiones).

4. En la caracterización de la fractura de un material por medio de EWF, deben considerarse, como mínimo, los **parámetros** w_e y bw_p , ya que representan procesos claramente distintos pero que ocurren siempre y de forma simultánea durante la fractura de un polímero dúctil, a diferencia de materiales más frágiles, caracterizables con un solo parámetro. El parámetro w_e es la propiedad más cercana al valor de tenacidad, y es independiente de la geometría de ensayo. El producto bw_p depende de la geometría de la probeta, pero debe ser considerado para comparar distintos materiales o modificaciones de un mismo material, ya que, en general, representa la mayor cantidad de energía disipada en el proceso de fractura. La determinación de b , si bien permite obtener de forma indirecta el valor de w_p , es poco fiable y introduce importantes errores.

5. Se han observado claramente tres **zonas de consumo de energía**: FPZ (zona de proceso de fractura), IOPZ (zona plástica intensa) y DOPZ (zona plástica difusa). En la FPZ, los factores que controlan el trabajo esencial (w_e) son los mecanismos relacionados con la cedencia y la estricción del ligamento más que la creación de las dos nuevas superficies de fractura. La IOPZ, caracterizada por bw_p , es la zona más importante en términos de trabajo disipado, mientras que la creación de la FPZ implica un consumo energético bajo y la DOPZ un consumo despreciable, en comparación el de la IOPZ.

6. Se han observado mediante SEM que los **mecanismos de deformación** presentes en los materiales estudiados son la *cedencia por cizalladura*, la *cavitación* y el *crazing*. El comportamiento frágil del homopolímero a $T < -20^\circ\text{C}$, con un consumo bajo de energía, se ha atribuido a la baja movilidad molecular que a la vez inhibe la cedencia por cizalladura y favorece el *crazing* como el mecanismo de deformación dominante. El emblanquecimiento por deformación, únicamente visible para los EPBC a $T \leq T_a$, se explica en términos de mecanismo de deformación por cavitación. La evolución de w_p con la temperatura se ha conseguido explicar en términos del mecanismo de deformación dominante en cada caso.

7. La T_g^P marca una frontera en la **selección del material**. Para aplicaciones en un rango de temperatura superiores a T_g^P , el homopolímero H0 presenta mejores propiedades desde un punto de vista de comportamiento a la fractura. En cambio, para un rango que también

abarque temperaturas inferiores a T_g^P , los EPBC, y, entre ellos, el C1 (el de menor contenido de etileno), presentan mejores propiedades de fractura. Se observa que pequeñas cantidades de etileno en los EPBC eliminan la gran dependencia que presenta el homopolímero a la temperatura, básicamente su transición dúctil-frágil.

PROPUESTAS PARA FUTUROS TRABAJOS

Tal y como ha sido propuesto recientemente [21], se debería orientar la investigación hacia el establecimiento de una teoría sólida y general de la mecánica de la fractura en condiciones de grandes deformaciones. A la vez, el método EWF debería evolucionar hasta concretarse en una metodología de ensayo apta tanto para estudios de investigación como también para su aplicación en el control de calidad sistemático. Para ello, los organismos de normalización de ensayos deberán establecer una norma basada en los resultados de las investigaciones llevadas a cabo en los últimos años.

En el ámbito de investigación, se puede aplicar el método EWF para la determinación de la interrelación entre la estructura y las propiedades de fractura de nuevos materiales en desarrollo tales como los polímeros nanocomposites supertenaces o los metales nanocristalinos.

En cuanto a la aplicación sistemática en control de calidad, podría usarse en el sector industrial de láminas y películas poliméricas para la optimización de las propiedades de desgarro de aplicaciones que trabajan bajo sollicitaciones mecánicas exigentes, tales como los films de invernaderos en la agricultura, o bien en aquellas en las que la facilidad del desgarro es determinante, como en los envases en que el film debe poder ser rasgado manualmente de forma fácil manteniendo las demás propiedades.

Como continuación a las investigaciones realizadas en esta tesis, se propone:

- Explorar el efecto del espesor de probeta en planchas obtenidas con un mismo proceso de transformación, con tal de analizar la relación entre la estructura, el método de transformación, y las propiedades finales.
- Explorar la influencia de la velocidad de ensayo en un rango más amplio (hasta velocidades de impacto) en configuración DDENT
- Aplicar los métodos de configuración de desgarro propuestos en este trabajo para la obtención directa de w_e y de w_p .

- Buscar una explicación a la aparición del fenómeno de enromamiento sin propagación en condiciones de alta ductilidad.
- Profundizar en la relación entre los parámetros EWF de iniciación y la Integral J en films

Estos aspectos se están desarrollando o van a ser abordados en breve en el marco del proyecto concedido por la CICYT (MAT 1112) al grupo de investigación.

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

REFERENCIAS POR ORDEN DE APARICIÓN EN EL TEXTO

1. ASTM, *Standard test method for tear-propagation resistance of plastics film and thin sheeting by single-tear method*. ASTM D1938-94, ed. A.S.f.T. Materials. 1994, Phyladelphia, USA.
2. Cotterell, B. y Reddel, J.K., *The essential work of plane stress ductile fracture*, *Int. J. Fract.* (1977) **13**, 267-277.
3. Hashemi, S., *Plane-stress fracture of polycarbonate films*, *J. Mat. Sci* (1993) **28**, 6178-6184.
4. Hashemi, S., *Fracture toughness evaluation of ductile polymeric films*, *J. Mater. Sci.* (1997) **32**, 1563-1573.
5. Hashemi, S., *Factors affecting work of fracture of uPVC film*, *J. Mater. Sci.* (1999) **34**, 5961-5974.
6. Hashemi, S., *Determination of the fracture toughness of polybutylene terephthalate (PBT) film by the essential work method: effect of specimen size and geometry*, *Polym. Eng. Sci.* (2000) **40**, 798-808.
7. Karger-Kocsis, J. y Czigány, T., *On the essential and non-essential work of fracture of biaxial-oriented filled PET film*, *Polymer* (1996) **37**, 2433-2438.
8. Levita, G., Parisi, L., y McLoughlin, S., *Essential work of fracture in polymer films*, *J. Mater. Sci.* (1996) **31**, 1545-1553.
9. Wu, J. y Mai, Y.-W., *The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers*, *Polym. Eng. Sci.*(1996) **36**, 2275-2288.
10. ANAIP, *El boletín de ANAIP*, 962. Vol. año XLII. 1999, Madrid: Confederación española de empresarios de plásticos.
11. Williams, J.G., *Fracture Mechanics of Polymers*. 1984, Chichester, England: Ellis Horwood Limited.
12. Kinloch, A.J. and Young, R.J., *Fracture Behaviour of Polymers*. 1983, London: Applied Science Publ.

13. ESIS, *A linear elastic fracture mechanics (LEFM) standard for determining K_{Ic} and G_{Ic} for plastics at high loading rates*, E. Clutton. 1996, European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4.
14. Beguelin, P., *Approche experimentale du comportement mécanique des polymères en sollicitation rapide*, en *Dept. Matériaux*. 1996, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne: Lausanne.
15. Santana, O., *Fractura de mezclas de policarbonato con ABS*, 1997, Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelona.
16. Irwin, G.R., *Appl. Mats. Res.* (1964) **3**, 65.
17. Irwin, G.R., Kies, J.A., y Smith, H.L., *Fracture strengths relative to onset and arrest of crack propagation*, in *Proceedings of the ASTM 58*. 1958, ASTM. 640-657.
18. Atkins, A.G. y Mai, Y.W., *Elastic and Plastic Fracture*. 1985, New York: John Wiley and Sons.
19. Wells, A.A., *Brit. Weld. J.* (1963) **10**, 563.
20. Dugdale, D.S., *Yielding of steel sheets containing slits*, *J. Mech. Phys. Solids* (1960) **8**, 100.
21. Mouzakis, D.E., *Application of the essential work of fracture method for ductile polymer systems*, en *Institut für Verbundwerkstoffe*. 1999, Universität Kaiserlautern: Kaiserlautern.
22. Burdekin, F.M. y Stowe, D.E.W., *The crack opening displacement approach to fracture mechanics in yielding materials*, *J. Strain. Analysis* (1966) **1**, 145-163.
23. Rice, J.R., *A path independent integral and the approximate analysis of strain concentrations by notches and cracks*, *J. Appl. Mech.* (1968) **35**, 379-389.
24. Sumpter, J.D.G. y Turner, C.E., *Note on the application of J to elastic-plastic materials*, *Int. J. Fract.* (1973) **9**, 320-331.
25. Begley, J.A. y Landes, J.D., *Fracture toughness*, H.T. Corten, Gallagher, J.P., Editor. 1972, American Society for Testing Materials: Philadelphia, USA.
26. ASTM, *Standard test method for J_{1c} . A measure of fracture toughness*. ASTM E-813, ed. A.S.f.T. Materials. 1981, Philadelphia, USA.
27. ASTM, *Standard test method for J_{1c} . A measure of fracture toughness*. ASTM E-813, ed. A.S.f.T. Materials. 1989, Philadelphia, USA.
28. ESIS, *A Testing Protocol for the measure of J_{Ic} in polymers*. 1991, European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4.
29. Narisawa, I., *Fracture and toughness of crystalline polymer solids*, *Polym. Eng. Sci* (1987) **27**, 41-45.
30. Swei, H., B. Crist, y Carr, S.H., *The J -integral fracture toughness and damage zone morphology in polyethylenes*, *Polymer* (1991) **32**, 1440-1446.
31. Landes, J.D. y Herrera, R., *A new look at J - R curve analysis*, *Int. J. Fract.* (1988) **36**, R9-R14.
32. Landes, J.D. y Zhou, Z., *Application of load separation and normalization methods for polycarbonate materials*, *Int. J. Fract.* (1993) **63**, 383-393.
33. Bernal, C., Cassanelli, A., y Frontini, P., *On the applicability of the load separation criterion to acrylonitrile/butadiene/styrene terpolymer resins*, *Polymer* (1996) **37**, 4033-4039.

34. Morhain, C. y Velasco, J.I., *Determination of J-R curve for polypropylene copolymers using the normalization method*, J. Mater. Sci. (2001) en prensa.
35. Bernal, C.R., Montemartini, P.E., y Frontini, P.E., *The use of load separation criterion and normalization method in ductile fracture characterization of thermoplastic polymers*, J. Polym. Sci.: Part B: Polym Phys (1996) **34**, 1869-1880.
36. Broberg, K.B., International Journal of Fracture Mechanics (1968) **4**, 11-18.
37. Broberg, K.B., *Crack-growth criteria and non-linear fracture mechanics*, J. Mech. Phys. Solids (1971) **19**, 407-418.
38. Mai, Y.W. y Cotterell, B., *Effects of pre-strain on plane stress ductile fracture in α -brass*, J. Mater. Sci. (1980) **15**, 2296-2306.
39. Mai, Y.W. y Cotterell, B., *On the essential work of ductile fracture in polymers*, International Journal of Fracture (1986) **32**, 105-125.
40. ESIS, *Testing Protocol for Essential Work of Fracture*, A. Gray. 1993, European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4.
41. ESIS, *Testing Protocol for Essential Work of Fracture*, E. Clutton. 1997, European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4.
42. Mai, Y.W., et al., *The Essential Work of Plane Stress ductile fracture of linear polyethylenes*, Pol. Eng. Sci. (1987) **27**, 804-809.
43. Mai, Y.W. y Powell, P., *Essential work of fracture and J-Integral measurements for ductile polymers*, J. Polym. Sci: Part B (1991) **29**, 785-793.
44. Wu, J., Mai, Y.W. y Cotterell, B., *Fracture toughness and fracture mechanisms of PBT/PC/IM blend (Part I: Fracture properties)*, J. Mater. Sci (1993) **28**, 3373-3384.
45. Wong, S.C. y Mai, Y.W., *Essential fracture work of short fiber reinforced polymer blends*, Polym. Eng. Sci (1999) **39**, 356-364.
46. Ching, E.C.Y., et al., *Effects of strain rate on the fracture toughness of some ductile polymers using the essential work of fracture (EWF) approach*, Polym. Eng. Sci. (2000) **40**, 2558-2568.
47. Ching, E.C.Y., Li, R.K.Y., y Mai, Y.W., *Effects of gauge length and strain rate on fracture toughness of polyethylene terephthalate glycol (PETG) film using the essential work of fracture analysis*, Polym. Eng. Sci. (2000) **40**, 310-319.
48. Liu, C.H. y Nairn, J.A., *Using the essential work of fracture method for studying physical aging in thin, ductile, polymeric films*, Polym. Eng. Sci. (1998) **38**, 186-193.
49. Saleemi, A.S. y Nairn, J.A., *The Plane-Strain Essential Work of Fracture as a Measure of the Fracture Toughness of Ductile Polymers*, Journal of Applied Polym. Eng. Sci. (1990) **30**, 211-218.
50. Paton, C.A. and Hashemi, S., *Plane-stress essential work of ductile fracture for polycarbonate*, J. Mater. Sci. (1992) **27**, 2279-2290.
51. Hashemi, S. y O'Brien, D., *The essential work of fracture of plane-stress ductile of poly(ether-ether ketone) thermoplastic*, J. Mater. Sci. (1993) **28**, 3977-3982.
52. Hashemi, S., *Work of fracture of PBT/PC blend: effect of specimen size; geometry; and rate of testing*, Polym. Eng. Sci.(1997) **37**, 912-921.
53. Hashemi, S., *Deformation rate dependence of work of fracture parameters in polybutylene terephthalate*, Polym. Eng. Sci. (2000) **40**, 132-138.

54. Levita, G., Parisi, L. and Marchetti, A., *The work of fracture in semiductile polymers*, J. Mater. Sci. (1994) **29**, 4545-4553.
55. Levita, G., *et al.*, *Effects of thickness on the specific Essential Work of Fracture of rigid PVC*, Pol. Eng. Sci. (1996) **36**, 2534-2541.
56. Chan, W.Y.F. y Williams, J.G., *Determination of the fracture toughness of polymeric films by the essential work method*, Polymer (1994) **35**, 1666-1672.
57. Karger Kocsis, J., Varga, J., and Ehrenstein, G.W., *Comparison of the fracture and failure behavior of injection-molded alfa- and beta-polypropylene in high-speed three point bending tests*, J. Appl. Polym. Sci. (1997) **64**, 2057-2066.
58. Karger-Kocsis, J., *How does "phase transformation toughening" work in semicrystalline polymers?*, Polym. Eng. Sci (1996) **36**, 203-210.
59. Karger-Kocsis, J. y Varga, J., *Effects of beta-alfa transformation on the static and dynamic tensile behavior of isotactic PP*, J. Appl. Polym. Sci. (1996) **62**, 291-300.
60. Karger-Kocsis, J., Czigány, T., and Moskala, J., *Deformation rate dependence of the essential and non-essential work of fracture parameters in an amorphous copolyester*, Polymer (1998) **39**, 3939-3944.
61. Karger-Kocsis, J., Czigány, T. and Moskala, T., *Thickness dependence of work of fracture parameters of an amorphous copolyester*, Polymer (1997) **38**, 4587-4593.
62. Karger-Kocsis, J., *For what kind of polymer is the toughness asesment by the essential work concept straightforward?*, Polym. Bull. (1996) **37**, 119-126.
63. Mouzakis, D.E., Gahleitner, M. and Karger-Kocsis, J. *Toughness Assessment of Elastomeric PP (ELPP) by the EWF Method*, J. Appl. Polym. Sci. (1998) **70**, 873-881.
64. Mouzakis, D.E., *et al.*, *Fracture behaviour of polypropylene/glass bead elastomer composites by using the essential work-of-fracture method*, J. Mater. Sci (1998) **33**, 2551-2562.
65. Karger-Kocsis, J. y Mouzakis, D.E., *Effects of injection molding-induced morphology on the work of fracture parameters in rubber-toughened polypropylenes*, Polym. Eng. Sci (1999) **39**, 1365-1374.
66. Karger-Kocsis, J. y Mouzakis, D.E., *Molecular dependence of the essential and non-essential work of fracture of amorphous films of poly(ethylene-2,6-naphthalate) (PEN)*, Polymer (2000) **41**, 6301-6310.
67. Zheng, W., Leng, Y. and Zhu, X. *Study on fracture toughness of polypropylene-high density polyethylene-copoly(ethylene/propylene/diene) ternary blends using essential work concepts*, Plast. Rub. Comp. Proces. Appl. (1996) **25**, 490-494.
68. Santana, O.O., Maspocho, M.L., Martinez, A.B., *Plane strain essential work of fracture in SENB geometry at low and high strain rates of PC/ABS blends*, Polym. Bull. (1997) **39**, 511-518.
69. Maspocho, M.L., *et al.*, *The Essential Work of Fracture of a Thermoplastic Elastomer*, Polym. Bull. (1997) **39**, 249-255.
70. Maspocho, M.L., *et al.*, *Effect of the Specimen Dimensions and the test Speed on the Fracture Toughness oi iPP by the Essential Work of Fracture (EWF) Method*, J. Appl. Polym. Sci. (1999) **73**, 177-187.
71. Maspocho, M.L., *et al.*, *Essential work of fracture on PET films: influence of the thickness and the orientation*, Polym. Test. (2000) **19**, 559-568.

72. Ferrer-Balas, D., *et al.*, *Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films*, *Polymer* (2001) **42**, 1697-1705.
73. Ferrer-Balas, D., *et al.*, *Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: assessment of the EWF parameters*, *Polymer* (2001) **42**, 2665-2674.
74. Ferrer-Balas, D., MasPOCH, M.L. and Mai, Y.W., *Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: fractography and deformation mechanisms studied by SEM*, *Polymer* (2001) en revisión.
75. Pegoretti, A., Marchi, A., and Riccò, T., *Determination of the fracture toughness of polypropylene cups by the essential work method*, *Polym. Eng. Sci* (1997) **37**, 1045-1052.
76. Yokoyama, Y. y Ricco, T., *Toughening of polypropylene by different elastomeric systems*, *Polymer* (1998) **39**, 3675-3681.
77. Karger-Kocsis, J. y Czigány, T., *Strain rate dependence of the work of fracture response of an amorphous poly(ethylene-naphthalate) (PEN) Film*, *Polym. Eng. Sci.* (2000) **40**, 1809-1815.
78. Li, W.D., Li, R.K.Y., and Tjong, S.C., *Fracture Toughness of Elastomer-Modified polypropylene*, *Polym. Test.* (1997) **16**, 563-574.
79. Marchal, Y., Walhin, J.F. , and Delannay, F., *Statistical procedure for improving the precision of the measurement of the essential work of fracture thin sheets*, *Int. J. Fract.* (1997) **87**, 189-199.
80. Beguelin, P., *et al.* *The essential work of fracture of iPP and iPP/EPR blends at different loading rates.* en *11th International conference on deformation, yield and fracture of polymers*. 2000. Cambridge, UK: IOM Communications.
81. Plummer, C.J.G., *et al.*, *Application of the essential work of fracture concept to high temperature deformation in polyoxymethylene*, *Polym. Eng. Sci.* (2000) **40**, 985-991.
82. Okada, O., Keskkula, D., and Paul, D.R., *Fracture toughness of nylon 6 blends with maleated ethylene/propylene rubbers*, *Polymer* (2000) **41**, 8061-8074.
83. Pressly, T.G., Keskkula, D., and Paul, D.R., *Temperature dependence of the fracture behaviour of nylon 6/ABS blends*, *Polymer* (2001) **42**, 3043-3055.
84. Plucknett, K.P. y Normand, V., *Plane stress essential work of fracture of 'pseudo-ductile' gelatin/maltodextrin biopolymer gel composites*, *Polymer* (2000) **41**, 6833-6841.
85. Arencon, D. y Velasco, J.I. , *Tensile behaviour and fracture toughness of EPDM filled with untreated and silane-treated glass beads*, *J. Mater. Sci.* (2001) **36**, 179-187.
86. Cotterell, B., Lee, E. , and Mai, Y.W., *Mixed mode plane stress ductile fracture*, *Int. J. Fract.* (1982) **20**, 243-250.
87. Mai, Y.W., *On the plane-stress essential fracture work in plastic failure of ductile materials*, *Int. J. Mech. Sci.* (1993) **35**, 995-1005.
88. Wu, J., *Fracture toughness and toughening mechanism of poly(butylene terephthalate)/polycarbonate (PBT/PC) blends*, 1994, University of Sydney: Sydney.
89. Hill, R., *On discontinuous plastic states; with special reference to localized necking in thin sheets*, *J. Mech. Phys. Solids* (1952) **1**, 19-30.

90. Karger-Kocsis, J. y E.J. Moskala, *Relationships between molecular and plane-stress essential work of fracture parameters in amorphous copolyesters*, Polym. Bull. (1997) **39**, 503-510.
91. Mai, Y.W. y Cotterell, B., *Effect of specimen geometry on the essential work of plane stress ductile fracture*, Eng. Fract. Mech. (1985) **21**, 123-128.
92. Levita, G., Marchetti, A., and Lazzeri, A., *Fracture resistance of a nylon-6/polypropylene blend.*, Polym. Networks Blends (1992) **2**, 173-178.
93. Martinatti, F., Riccò, T., . 19 (1995) 83. (Op. Cit. tesi Mouzakis), *High-rate fracture toughness evaluation by the J-integral approach and the method of the essential work of fracture. Impact and Dynamic fracture of polymers and composites, Imp. Dynam. Fract. Polym. Comp*(1995) **83**, 83-91.
94. Yap, O.F., Mai, Y.W. and Cotterell, B., *Thickness effect on fracture in high impact polystyrene*, J. Mater. Sci. (1983) **18**, 657-688.
95. Fasce, L., et al. *On the impact essential work of fracture of ductile polymers.* en *Symposium on structural integrity and fracture.* 1998. Melbourne: Australian Group of Fracture.
96. Seth, R.S., et al., *Plane stress fracture toughness of paper*, Tappi J. (1993) **76**, 109-116.
97. Seth, R.S., *Measurement of in-plane fracture toughness of paper*, Tappi J. (1995) **78**, 177-183.
98. Tanaka, A., Otsuka, Y. y Yamauchi, T., *In-plane fracture toughness testing of paper using thermography*, Tappi J. (1997) **80**, 222-226.
99. Knockaert, R., et al., *Experimental and numerical investigation of fracture in double-edge notched steel plates*, Int. J. Fract. (1996) **81**, 389-399.
100. Chen, X.H., et al. *Numerical simulation of the essential fracture work method.* en *2nd ESIS TC4 Conference on Fracture of Polymers, Composites and Adhesives.* 1999. Les Diablerets, Switzerland: Elsevier.
101. Mai, Y.W. y Cotterell, B., *The Essential Work of fracture for tearing of ductile metals*, Int. J. Fract. (1984) **24**, 229-236.
102. Bowden, P.B. y Young, R.J., *Deformation mechanisms in crystalline polymers*, J. Mater. Sci. (1974) **9**, 2034-2051.
103. Bowden, P.B., *The yield behaviour of galssy polymers*, in *The physics of glassy polymers*, R.H.E. Haward, Editor. 1973, Applied Science Publisher Ltd.: London. 279-339.
104. Ward, I.M., *Mechanical properties of solid polymers.* 2ª ed. 1983, London: John Wiley and Sons.
105. Newman, S. y Strella, S., *Stress-strain behaviour of rubber-reinforced glassy polymers*, J. Appl. Polym. Sci. (1965) **9**, 2297-2310.
106. Merz, E.H., Claver, G.C. y Baer, M.J., *Heterogeneous polymeric systems*, J. Polym. Sci. (1956) **2**, 325-341.
107. Narisawa, I. y Ishikawa, M., *Crazing in semicrystalline thermoplastics*, Adv. Polym. Sci. (1990) **91/92**, 353-391.
108. Sauer, J.A., Marin, J., and C.C. Hsiao, *Creep and damping properties of polystyrene*, J. Appl. Phys. (1949) **20**, 507-515.
109. Walker, I. y Colleger, A.A., *Rubber toughening mechanisms in polymeric materials*, in *Rubber toughened engineering plastics*, A.A. Colleger, Editor. 1994, Chapman&Hall: London.

110. Bucknall, C.B. y Smith, R.R., *Stress-whitening in high impact polystyrene*, Polymer (1965) **6**, 437-446.
111. Wu, S., *Impact fracture mechanisms in polymer blends: rubber-toughened nylon*, J. Polym. Sci. (Phys) (1983) **21**, 699-716.
112. Wu, S., *A generalized criterion for rubber toughening: the critical matrix ligament thickness*, J. Appl. Polym. Sci. (1988) **35**, 549-561.
113. Donald, A.M., *Failure mechanisms in polymeric materials*, in *Rubber toughened engineering plastics*, A.A. Colleger, Editor. 1994, Chapman&Hall: London.
114. Pearson, R.A. y Yee, A.F., *Toughening mechanisms of elastomer-modified epoxies*, J. Mater. Sci. (1986) **21**, 2475-2488.
115. CEP, *El sector de los plásticos*, 1999, Centro Español de Plásticos: Barcelona.
116. Brydson, J.A., *Plastics Materials*. 6ª ed. 1995, Oxford: Butterworth Henneman.
117. Moore, E.P.J., *Fabrication processes*, in *Polypropylene handbook*, E.P.J. Moore, Editor. 1996, Hanser: Munich. 303-348.
118. Moore, E.P.J., *Speciality Types and Developments*, in *Polypropylene handbook*, E.P.J. Moore, Editor. 1996, Hanser: Munich. 3-10.
119. Del Duca, D. y Moore, E.J., *End-Use Properties*, in *Polypropylene handbook*, E.P.J. Moore, Editor. 1996, Hanser: Munich. 237-254.
120. Phillips, R.A., Wolkowicz, M.D., *Structure and morphology*, in *Polypropylene handbook*, E.P.J. Moore, Editor. 1996, Hanser: Munich. 113-176.
121. Basset, D.C. y Olley, R.H., *On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites*, Polymer (1984) **25**, 935-943.
122. Cheng, S.Z.D., Janimak, J.J., Rodriguez, J., *Crystalline structures of PP homo- and copolymers*, in *Polypropylene: Structure, blends and composites*, J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman&Hall: London. 31-55.
123. Varga, J., *Review: Supermolecular structure of isotactic polypropylene*, J. Mater. Sci. (1992) **27**, 2557-2579.
124. Karger-Kocsis, J., Varga, J., and Ehrenstein, G.W., *Comparison of the fracture and failure behaviour of injection-molded a- and b- polypropylene in high-speed three-point bending tests*, (1997) , 2057-2066.
125. Karger-Kocsis, J. y Shang, P.P., *A modulated DSC study on the strain-induced beta-alfa transformation in a beta-form iPP*, J. Thermal Analysis (1998) **51**, 237-244.
126. Ibadhon, A.O., *Fracture mechanics of polypropylene: Effect of molecular characteristics; crystallization conditions; and annealing on morphology and impact performance*, J. Appl. Polym. Sci. (1998) **69**, 2657-2661.
127. O'Kane, W.J., Young, R.J., and Ryan, A.J., *The effect of annealing on the structure and properties of isotactic polypropylene films*, J. Macromolec. Sci. Phys. (1995) **B34**, 427-458.
128. Moore, E.P.J., *Polypropylene handbook*. 1a ed. 1996, Munich: Hanser.
129. Vittoria, V., *Effect of annealing on the structure of quenched isotactic polypropylene*. J. Macromol. Sci.-Phys. (1989) **B28**, 489-502.
130. Vittoria, V., *Effect of annealing on the structure of quenched polypropylene*, J. Macromolec. Sci. Phys. (1993) **B28**, 489-502.
131. Seguela, R., et al., *Plastic deformation of Polypropylene in relation to crystalline structure*, J. Appl. Polym. Sci. (1999) **71**, 1873-1885.

132. Monasse, B., Haudin, J.M., *Crystalline structures of PP homo- and copolymers*, in *Polypropylene: Structure, blends and composites*, J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman&Hall: London. 3-30.
133. Feng, Y. y Hay, J.N., *The measurement of compositional heterogeneity in a propylene-ethylene block copolymer*, *Polymer* (1998) **39**, 6723-6731.
134. Yeh, P.L., Birley, A.W. and Hemsley, D.A., *The structure of propylene-ethylene sequential copolymers*, *Polymer* (1985) **26**, 1155-1161.
135. Galli, P., Haylock, J.C., Simonazzi, T., *Manufacturing and properties of polypropylene copolymers*, in *Polypropylene: Structure, blends and composites*, J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman&Hall: London. 1-24.
136. ASTM, *Standard test method for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer*. ASTM E-1238, ed. A.S.f.T. Materials. 1990, Philadelphia, USA.
137. Haslam, J., Willis, H.A. y Squirrel, D.C.M., *Identification and analysis of plastics*. 2ª ed. 1972, London: Iliffe Books Ltd.
138. Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. 1969, New York: Wiley-Interscience.
139. ASTM, *Standard test method for tensile properties of plastics*. ASTM D-638, ed. A.S.f.T. Materials. 1995, Philadelphia, USA.
140. Feng, Y., Jin, X., and Hay, J.N., *Dynamic Mechanical Behaviour Analysis for Low Ethylene Content Polypropylene Copolymers*, *J. Appl. Polym. Sci.* (1998) **68**, 395-401.
141. Jourdan, C., Cavaille, Y., and Perez, J., *Mechanical Relaxations in Polypropylene: a new experimental and theoretical approach*, *J. Polym. Sci: Part B* (1989) **27**, 2361-2384.
142. O'Kane, W.J., Young, R.J., and Ryan, A.J., *Simultaneous SAXS/WAXS and DSC analysis of the melting and recrystallization behaviour of quenched polypropylene*, *Polymer* (1994) **35**, 1352-1358.
143. Poussin, L., *et al.*, *Influence of thermal treatment on the structure of an isotactic polypropylene*, *Polymer* (1989) **39**, 4261-4265.
144. Romano, G., Russo, R., and Vittoria, V., *Influence of Ageing on the mechanical properties of smectic polypropylene*, *J. Macromolec. Sci. Phys* (1998) **B37**, 841-850.
145. Alberola, N., *et al.*, *Tensile mechanical behaviour of quenched and annealed isotactic polypropylene films over a wide range of strain rates. Part II: Relationship with microstructure*, *J. Mater. Sci* (1995) **30**, 860-868.
146. Young, R.J. y Lovell, P.A., *Introduction to polymers*. 2ª ed. 1991, London: Chapman & Hall.
147. Heino, M., *et al.*, *Studies on fracture behaviour of tough PA6/PP blends*, *J. Appl. Polym. Sci.* (1997) **66**, 2209-2220.
148. Frontini, P.M. y Fave, A., *The effect of annealing temperature on the fracture performance of isotactic polypropylene*, *J. Mater. Sci* (1995) **30**, 2446-2454.
149. Mouzakis, D.E., Karger-Kocsis, J., y Moskala, E.J., *Interrelation between energy partitioned work of fracture parameters and the crack tip opening displacement in amorphous polyester films*, *J. Mater. Sci. Letters* (2001) en prensa.
150. Wu, R.Y., McCarthy, L.D., and Stachurski, Z.H., *Tearing resistance of multilayer plastic films*, *Int. J. Fract.* (1994) **68**, 141-150.

151. Karger-Kocsis, J., *Fracture and fatigue behaviour of semicrystalline polymers as a function of microstructural and molecular parameters*, in *Structure development during polymer processing*, A.M. Cunha and S. Fakirov, Editors. 2000, Kluwer Academic Publ.: Netherlands. 163-179.
152. Karger-Kocsis, J. *Microstructural and molecular dependence of the work of fracture parameters in semicrystalline and amorphous polymer systems*. en *Fracture of polymers, composites and adhesives*. 1999. Les Diablerets: Elsevier.
153. Alberola, N., et al., *Microstructure of quenched and annealed films of isotactic polypropylene*, J. Mat. Sci (1995) **30**, 1187-1195.
154. Liu, Y. y Truss, R.W., *A study of tensile yielding of isotactic polypropylene*, J. Appl. Polym. Sci. (1994) **32**, 2037-2047.
155. Yee, A.F., *Mechanical properties of mixtures of two compatible polymers*, Polym. Eng. Sci. (1977) **17**, 213-219.
156. Huang, D.D. y Kinloch, A.J., *Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers: Part 1 Finite element studies*, J. Mater. Sci (1992) **27**, 2753-2762.
157. Van der Wal, A. y Gaymans R.J., *Polypropylene-rubber blends. 5 Deformation mechanism during fracture*, Polymer (1999) **40**, 6067.
158. Gensler, R., et al., *Influence of the loading rate on the fracture resistance of isotactic polypropylene and impact modified isotactic polypropylene*, Polymer (2000) **41**, 3809-3819.
159. Vincent, P.I., *Impact strength and mechanical losses in thermoplastics*, Polymer (1974) **15**, 111-116.
160. Sims, G.L.A., *Fracture studies on polypropylene*, J. Mat. Sci (1975) **10**, 647-657.
161. Mai, Y.W. y Williams, J.G., *The effect of temperature on the fracture of two partially crystalline polymers; polypropylene and nylon*, J. Mater. Sci (1977) **12**, 1376-1382.
162. Fernando, P.L. y Williams J.G., *Plane stress and plane strain fractures in polypropylene*, Pol. Eng. Sci. (1980) **20**, 215-220.
163. Fernando, P.L. y Williams J.G., *The toughness of copolymers of polypropylenes*, Polym. Eng. Sci. (1981) **21**, 1003-1009.
164. Williams, J.G., *Crack-blunting mechanisms in impact tests on polymers*, Proc. R. Soc. Lond. (1981) **A375**, 231-247.
165. Low, I.M. y Mai, Y.W., *Rate and temperature effects on crack blunting mechanisms in pure and modified epoxies*, J. Mater. Sci. (1989) **24**, 1634-1644.
166. Macauley, N.J., Harkin-Jones, E.M.A., and Murphy W.R., *The influence of nucleating agents on the extrusion and thermoforming of polypropylene*, Polym. Eng. Sci (1998) **38**, 516-523.
167. Karger-Kocsis, J., *Polypropylene. Structure, blends and composites*. 1a ed. 1995, London: Chapman & Hall.
168. Hayashi, K., Morioka T., and Toki, S., *Microdeformation mechanisms in propylene-ethylene block copolymer*, J. Appl. Polym. Sci. (1993) **48**, 411-418.
169. Ferrer, D., et al., *Caracterización mecánica de filmes de polietileno*, Rev. Plast. Mod (1997) **74**, 369-376.
170. Karger-Kocsis, J., Ferrer-Balas, D., *On the plane-strain essential work of fracture of polymer sheets*, Polym. Bull. (en revisión).

REFERENCIAS POR ORDEN DE AUTOR

- Alberola, N., et al., Microstructure of quenched and annealed films of isotactic polypropylene, *J. Mat. Sci* (1995) 30, 1187-1195. [153]
- Alberola, N., et al., Tensile mechanical behaviour of quenched and annealed isotactic polypropylene films over a wide range of strain rates. Part II: Relationship with microstructure, *J. Mater. Sci* (1995) 30, 860-868. [145]
- Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. 1969, New York: Wiley-Interscience. [138]
- ANAIP, *El boletín de ANAIP*, 962. Vol. año XLII. 1999, Madrid: Confederación española de empresarios de plásticos. [10]
- Arencon, D. y Velasco, J.I. , Tensile behaviour and fracture toughness of EPDM filled with untreated and silane-treated glass beads, *J. Mater. Sci.* (2001) 36, 179-187. [85]
- ASTM, Standard test method for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer. ASTM E-1238, ed. A.S.f.T. Materials. 1990, Philadelphia, USA. [136]
- ASTM, Standard test method for J1c. A measure of fracture toughness. ASTM E-813, ed. A.S.f.T. Materials. 1981, Philadelphia, USA. [26]
- ASTM, Standard test method for J1c. A measure of fracture toughness. ASTM E-813, ed. A.S.f.T. Materials. 1989, Philadelphia, USA. [27]
- ASTM, Standard test method for tear-propagation resistance of plastics film and thin sheeting by single-tear method. ASTM D1938-94, ed. A.S.f.T. Materials. 1994, Philadelphia, USA. [1]
- ASTM, Standard test method for tensile properties of plastics. ASTM D-638, ed. A.S.f.T. Materials. 1995, Philadelphia, USA. [139]
- Atkins, A.G. y Mai, Y.W., *Elastic and Plastic Fracture*. 1985, New York: John Wiley and Sons. [18]
- Basset, D.C. y Olley, R.H., On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites, *Polymer* (1984) 25, 935-943. [121]
- Begley, J.A. y Landes, J.D., *Fracture toughness*, H.T. Corten, Gallagher, J.P., Editor. 1972, American Society for Testing Materials: Philadelphia, USA. [25]
- Beguelin, P., *Approche experimentale du comportement mécanique des polymères en sollicitation rapide*, en Dept. Matériaux. 1996, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne: Lausanne. [14]
- Beguelin, P., et al. The essential work of fracture of iPP and iPP/EPR blends at different loading rates. en 11th International conference on deformation, yield and fracture of polymers. 2000. Cambridge, UK: IOM Communications. [80]
- Bernal, C., Cassanelli, A., y Frontini, P., On the applicability of the load separation criterion to acrylonitrile/butadiene/styrene terpolymer resins, *Polymer* (1996) 37, 4033-4039. [33]
- Bernal, C.R., Montemartini, P.E., y Frontini, P.E., The use of load separation criterion and normalization method in ductile fracture characterization of thermoplastic polymers, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym Phys* (1996) 34, 1869-1880. [35]

- Bowden, P.B. y Young, R.J., Deformation mechanisms in crystalline polymers, *J. Mater. Sci.* (1974) 9, 2034-2051. [102]
- Bowden, P.B., The yield behaviour of glassy polymers, in *The physics of glassy polymers*, R.H.E. Haward, Editor. 1973, Applied Science Publisher Ltd.: London. 279-339. [103]
- Broberg, K.B., Crack-growth criteria and non-linear fracture mechanics, *J. Mech. Phys. Solids* (1971) 19, 407-418. [37]
- Broberg, K.B., *International Journal of Fracture Mechanics* (1968) 4, 11-18. [36]
- Brydson, J.A., *Plastics Materials*. 6ª ed. 1995, Oxford: Butterworth Henneman. [116]
- Bucknall, C.B. y Smith, R.R., Stress-whitening in high impact polystyrene, *Polymer* (1965) 6, 437-446. [110]
- Burdekin, F.M. y Stowe, D.E.W., The crack opening displacement approach to fracture mechanics in yielding materials, *J. Strain. Analysis* (1966) 1, 145-163. [22]
- CEP, *El sector de los plásticos*, 1999, Centro Español de Plásticos: Barcelona. [115]
- Cotterell, B. y Reddel, J.K., The essential work of plane stress ductile fracture, *Int. J. Fract.* (1977) 13, 267-277. [2]
- Cotterell, B., Lee, E. , and Mai, Y.W., Mixed mode plane stress ductile fracture, *Int. J. Fract.* (1982) 20, 243-250. [86]
- Chan, W.Y.F. y Williams, J.G., Determination of the fracture toughness of polymeric films by the essential work method, *Polymer* (1994) 35, 1666-1672. [56]
- Chen, X.H., et al. Numerical simulation of the essential fracture work method. en 2nd ESIS TC4 Conference on Fracture of Polymers, Composites and Adhesives. 1999. Les Diablerets, Switzerland: Elsevier. [100]
- Cheng, S.Z.D., Janimak, J.J., Rodriguez, J., Crystalline structures of PP homo- and copolymers, in *Polypropylene: Structure, blends and composites*, J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman&Hall: London. 31-55. [122]
- Ching, E.C.Y., et al., Effects of strain rate on the fracture toughness of some ductile polymers using the essential work of fracture (EWF) approach, *Polym. Eng. Sci.* (2000) 40, 2558-2568. [46]
- Ching, E.C.Y., Li, R.K.Y., y Mai, Y.W., Effects of gauge length and strain rate on fracture toughness of polyethylene terephthalate glycol (PETG) film using the essential work of fracture analysis, *Polym. Eng. Sci.* (2000) 40, 310-319. [47]
- Del Duca, D. y Moore, E.J., End-Use Properties, in *Polypropylene handbook*, E.P.J. Moore, Editor. 1996, Hanser: Munich. 237-254. [119]
- Donald, A.M., Failure mechanisms in polymeric materials, in *Rubber toughened engineering plastics*, A.A. Colleger, Editor. 1994, Chapman&Hall: London. [113]
- Dugdale, D.S., Yielding of steel sheets containing slits, *J. Mech. Phys. Solids* (1960) 8, 100. [20]
- ESIS, A linear elastic fracture mechanics (LEFM) standard for determining K_{Ic} and G_{Ic} for plastics at high loading rates, E. Clutton. 1996, European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4. [13]
- ESIS, A Testing Protocol for the measure of J_{Ic} in polymers. 1991, European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4. [28]
- ESIS, Testing Protocol for Essential Work of Fracture, A. Gray. 1993, European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4. [40]

- ESIS, Testing Protocol for Essential Work of Fracture, E. Clutton. 1997, European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4. [41]
- Fasce, L., et al. On the impact essential work of fracture of ductile polymers. en Symposium on structural integrity and fracture. 1998. Melbourne: Australian Group of Fracture. [95]
- Feng, Y. y Hay, J.N., The measurement of compositional heterogeneity in a propylene-ethylene block copolymer, *Polymer* (1998) 39, 6723-6731. [133]
- Feng, Y., Jin, X., and Hay, J.N., Dynamic Mechanical Behaviour Analysis for Low Ethylene Content Polypropylene Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.* (1998) 68, 395-401. [140]
- Fernando, P.L. y Williams J.G., Plane stress and plane strain fractures in polypropylene, *Pol. Eng. Sci.* (1980) 20, 215-220. [162]
- Fernando, P.L. y Williams J.G., The toughness of copolymers of polypropylenes, *Polym. Eng. Sci.* (1981) 21, 1003-1009. [163]
- Ferrer, D., et al., Caracterización mecánica de filmes de polietileno, *Rev. Plast. Mod* (1997) 74, 369-376. [169]
- Ferrer-Balas, D., et al., Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: assessment of the EWF parameters, *Polymer* (2001) 42, 2665-2674. [73]
- Ferrer-Balas, D., et al., Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films, *Polymer* (2001) 42, 1697-1705. [72]
- Ferrer-Balas, D., MasPOCH, M.L. and Mai, Y.W., Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: fractography and deformation mechanisms studied by SEM, *Polymer* (2001) en revisión. [74]
- Frontini, P.M. y Fave, A., The effect of annealing temperature on the fracture performance of isotactic polypropylene, *J. Mater. Sci* (1995) 30, 2446-2454. [148]
- Galli, P., Haylock, J.C., Simonazzi, T., Manufacturing and properties of polypropylene copolymers, in *Polypropylene: Structure, blends and composites*, J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman&Hall: London. 1-24. [135]
- Gensler, R., et al., Influence of the loading rate on the fracture resistance of isotactic polypropylene and impact modified isotactic polypropylene, *Polymer* (2000) 41, 3809-3819. [158]
- Hashemi, S. y O'Brien, D., The essential work of fracture of plane-stress ductile of poly(ether-ether ketone) thermoplastic, *J. Mater. Sci.* (1993) 28, 3977-3982. [51]
- Hashemi, S., Deformation rate dependence of work of fracture parameters in polybutylene terephthalate, *Polym. Eng. Sci.* (2000) 40, 132-138. [53]
- Hashemi, S., Determination of the fracture toughness of polybutylene terephthalate (PBT) film by the essential work method: effect of specimen size and geometry, *Polym. Eng. Sci.* (2000) 40, 798-808. [6]
- Hashemi, S., Factors affecting work of fracture of uPVC film, *J. Mater. Sci.* (1999) 34, 5961-5974. [5]
- Hashemi, S., Fracture toughness evaluation of ductile polymeric films, *J. Mater. Sci.* (1997) 32, 1563-1573. [4]
- Hashemi, S., Plane-stress fracture of polycarbonate films, *J. Mat. Sci* (1993) 28, 6178-6184. [3]

- Hashemi, S., Work of fracture of PBT/PC blend: effect of specimen size; geometry; and rate of testing, *Polym. Eng. Sci.*(1997) 37, 912-921. [52]
- Haslam, J., Willis, H.A. y Squirrel, D.C.M., Identification and analysis of plastics. 2ª ed. 1972, London: Iliffe Books Ltd. [137]
- Hayashi, K., Morioka T., and Toki, S., Microdeformation mechanisms in propylene-ethylene block copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.* (1993) 48, 411-418. [168]
- Heino, M., et al., Studies on fracture behaviour of tough PA6/PP blends, *J. Appl. Polym. Sci.* (1997) 66, 2209-2220. [147]
- Hill, R., On discontinuous plastic states; with special reference to localized necking in thin sheets, *J. Mech. Phys. Solids* (1952) 1, 19-30. [89]
- Huang, D.D. y Kinloch, A.J., Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers: Part 1 Finite element studies, *J. Mater. Sci* (1992) 27, 2753-2762. [156]
- Ibadhon, A.O., Fracture mechanics of polypropylene: Effect of molecular characteristics; crystallization conditions; and annealing on morphology and impact performance, *J. Appl. Polym. Sci.* (1998) 69, 2657-2661. [126]
- Irwin, G.R., *Appl. Mats. Res.* (1964) 3, 65. [16]
- Irwin, G.R., Kies, J.A., y Smith, H.L., Fracture strengths relative to onset and arrest of crack propagation, in *Proceedings of the ASTM 58.* 1958, ASTM. 640-657. [17]
- Jourdan, C., Cavaille, Y., and Perez, J., Mechanical Relaxations in Polypropylene: a new experimental and theoretical approach, *J. Polym. Sci: Part B* (1989) 27, 2361-2384. [141]
- Karger Kocsis, J., Varga, J., and Ehrenstein, G.W., Comparison of the fracture and failure behavior of injection-molded alpha- and beta-polypropylene in high-speed three point bending tests, *J. Appl. Polym. Sci.* (1997) 64, 2057-2066. [57]
- Karger-Kocsis, J. Microstructural and molecular dependence of the work of fracture parameters in semicrystalline and amorphous polymer systems. en *Fracture of polymers, composites and adhesives.* 1999. Les Diablerets: Elsevier. [152]
- Karger-Kocsis, J. y Czigány, T., On the essential and non-essential work of fracture of biaxial-oriented filled PET film, *Polymer* (1996) 37, 2433-2438. [7]
- Karger-Kocsis, J. y Czigány, T., Strain rate dependence of the work of fracture response of an amorphous poly(ethylene-naphthalate) (PEN) Film, *Polym. Eng. Sci.* (2000) 40, 1809-1815. [77]
- Karger-Kocsis, J. y E.J. Moskala, Relationships between molecular and plane-stress essential work of fracture parameters in amorphous copolyesters, *Polym. Bull.* (1997) 39, 503-510. [90]
- Karger-Kocsis, J. y Mouzakis, D.E., Effects of injection molding-induced morphology on the work of fracture parameters in rubber-toughened polypropylenes, *Polym. Eng. Sci* (1999) 39, 1365-1374. [65]
- Karger-Kocsis, J. y Mouzakis, D.E., Molecular dependence of the essential and non-essential work of fracture of amorphous films of poly(ethylene-2,6-naphthalate) (PEN), *Polymer* (2000) 41, 6301-6310. [66]
- Karger-Kocsis, J. y Shang, P.P., A modulated DSC study on the strain-induced beta-alpha transformation in a beta-form iPP, *J. Thermal Analysis* (1998) 51, 237-244. [125]
- Karger-Kocsis, J. y Varga, J., Effects of beta-alpha transformation on the static and dynamic tensile behavior of isotactic PP, *J. Appl. Polym. Sci.* (1996) 62, 291-300. [59]

- Karger-Kocsis, J., Czigány, T. and Moskala, T., Thickness dependence of work of fracture parameters of an amorphous copolyester, *Polymer* (1997) 38, 4587-4593. [61]
- Karger-Kocsis, J., Czigány, T., and Moskala, J., Deformation rate dependence of the essential and non-essential work of fracture parameters in an amorphous copolyester, *Polymer* (1998) 39, 3939-3944. [60]
- Karger-Kocsis, J., Ferrer-Balas, D., On the plane-strain essential work of fracture of polymer sheets, *Polym. Bull.* (en revisión). [170]
- Karger-Kocsis, J., For what kind of polymer is the toughness assessment by the essential work concept straightforward?, *Polym. Bull.* (1996) 37, 119-126. [62]
- Karger-Kocsis, J., Fracture and fatigue behaviour of semicrystalline polymers as a function of microstructural and molecular parameters, in *Structure development during polymer processing*, A.M. Cunha and S. Fakirov, Editors. 2000, Kluwer Academic Publ.: Netherlands. 163-179. [151]
- Karger-Kocsis, J., How does "phase transformation toughening" work in semicrystalline polymers?, *Polym. Eng. Sci* (1996) 36, 203-210. [58]
- Karger-Kocsis, J., *Polypolypropylene. Structure, blends and composites*. 1a ed. 1995, London: Chapman & Hall. [167]
- Karger-Kocsis, J., Varga, J., and Ehrenstein, G.W., Comparison of the fracture and failure behaviour of injection-molded a- and b- polypropylene in high-speed three-point bending tests, (1997) , 2057-2066. [124]
- Kinloch, A.J. and Young, R.J., *Fracture Behaviour of Polymers*. 1983, London: Applied Science Publ. [12]
- Knockaert, R., et al., Experimental and numerical investigation of fracture in double-edge notched steel plates, *Int. J. Fract.* (1996) 81, 389-399. [99]
- Landes, J.D. y Herrera, R., A new look at J-R curve analysis, *Int. J. Fract.* (1988) 36, R9-R14. [31]
- Landes, J.D. y Zhou, Z., Application of load separation and normalization methods for polycarbonate materials, *Int. J. Fract.* (1993) 63, 383-393. [32]
- Levita, G., et al., Effects of thickness on the specific Essential Work of Fracture of rigid PVC, *Pol. Eng. Sci.* (1996) 36, 2534-2541. [55]
- Levita, G., Marchetti, A., and Lazzeri, A., Fracture resistance of a nylon-6/polypropylene blend., *Polym. Networks Blends* (1992) 2, 173-178. [92]
- Levita, G., Parisi, L. and Marchetti, A., The work of fracture in semiductile polymers, *J. Mater. Sci.* (1994) 29, 4545-4553. [54]
- Levita, G., Parisi, L., y McLoughlin, S., Essential work of fracture in polymer films, *J. Mater. Sci.* (1996) 31, 1545-1553. [8]
- Li, W.D., Li, R.K.Y., and Tjong, S.C., Fracture Toughness of Elastomer-Modified polypropylene, *Polym. Test.* (1997) 16, 563-574. [78]
- Liu, C.H. y Nairn, J.A., Using the essential work of fracture method for studying physical aging in thin, ductile, polymeric films, *Polym. Eng. Sci.* (1998) 38, 186-193. [48]
- Liu, Y. y Truss, R.W., A study of tensile yielding of isotactic polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* (1994) 32, 2037-2047. [154]
- Low, I.M. y Mai, Y.W., Rate and temperature effects on crack blunting mechanisms in pure and modified epoxies, *J. Mater. Sci.* (1989) 24, 1634-1644. [165]

- Macauley, N.J., Harkin-Jones, E.M.A., and Murphy W.R., The influence of nucleating agents on the extrusion and thermoforming of polypropylene, *Polym. Eng. Sci* (1998) 38, 516-523. [166]
- Mai, Y.W. y Cotterell, B., Effect of specimen geometry on the essential work of plane stress ductile fracture, *Eng. Fract. Mech.* (1985) [91]
- Mai, Y.W. y Cotterell, B., Effects of pre-strain on plane stress ductile fracture in a-brass, *J. Mater. Sci.* (1980) 15, 2296-2306. [38]
- Mai, Y.W. y Cotterell, B., On the essential work of ductile fracture in polymers, *International Journal of Fracture* (1986) 32, 105-125. [39]
- Mai, Y.W. y Cotterell, B., The Essential Work of fracture for tearing of ductile metals, *Int. J. Fract.* (1984) 24, 229-236. [101]
- Mai, Y.W. y Powell, P. , Essential work of fracture and J-Integral measurements for ductile polymers, *J. Polym. Sci: Part B* (1991) 29, 785-793. [43]
- Mai, Y.W. y Williams, J.G., The effect of temperature on the fracture of two partially crystalline polymers; polypropylene and nylon, *J. Mater. Sci* (1977) 12, 1376-1382. [161]
- Mai, Y.W., et al., The Essential Work of Plane Stress ductile fracture of linear polyethylenes, *Pol. Eng. Sci.* (1987) 27, 804-809. [42]
- Mai, Y.W., On the plane-stress essential fracture work in plastic failure of ductile materials, *Int. J. Mech. Sci.* (1993) 35, 995-1005. [87]
- Marchal, Y., Walhin, J.F. , and Delannay, F., Statistical procedure for improving the precision of the measurement of the essential work of fracture thin sheets, *Int. J. Fract.* (1997) 87, 189-199. [79]
- Martinatti, F., Riccò, T., . 19 (1995) 83. (Op. Cit. tesi Mouzakis), High-rate fracture toughness evaluation by the J-integral approach and the method of the essential work of fracture. *Impact and Dynamic fracture of polymers and composites, Imp. Dynam. Fract. Polym. Comp* (1995) 83, 83-91. [93]
- MasPOCH, M.L., et al., Effect of the Specimen Dimensions and the test Speed on the Fracture Toughness of iPP by the Essential Work of Fracture (EWF) Method, *J. Appl. Polym. Sci.* (1999) 73, 177-187. [70]
- MasPOCH, M.L., et al., Essential work of fracture on PET films: influence of the thickness and the orientation, *Polym. Test.* (2000) 19, 559-568. [71]
- MasPOCH, M.L., et al., The Essential Work of Fracture of a Thermoplastic Elastomer, *Polym. Bull.* (1997) 39, 249-255. [69]
- Merz, E.H., Claver, G.C. y Baer, M.J., Heterogeneous polymeric systems, *J. Polym. Sci.* (1956) 2, 325-341. [106]
- Monasse, B., Haudin, J.M., Crystalline structures of PP homo- and copolymers, in *Polypropylene: Structure, blends and composites*, J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman&Hall: London. 3-30. [132]
- Moore, E.P.J., Fabrication processes, in *Polypropylene handbook*, E.P.J. Moore, Editor. 1996, Hanser: Munich. 303-348. [117]
- Moore, E.P.J., *Polypropylene handbook*. 1a ed. 1996, Munich: Hanser. [128]
- Moore, E.P.J., Speciality Types and Developments, in *Polypropylene handbook*, E.P.J. Moore, Editor. 1996, Hanser: Munich. 3-10. [118]
- Morhain, C. y Velasco, J.I., Determination of J-R curve for polypropylene copolymers using the normalization method, *J. Mater. Sci.* (2001) en prensa. [34]

- Mouzakis, D.E., Application of the essential work of fracture method for ductile polymer systems, en Institut für Verbundwerkstoffe. 1999, Universität Kaiserslautern: Kaiserslautern. [21]
- Mouzakis, D.E., et al., Fracture behaviour of polypropylene/glass bead elastomer composites by using the essential work-of-fracture method, *J. Mater. Sci* (1998) 33, 2551-2562. [64]
- Mouzakis, D.E., Gahleitner, M. and Karger-Kocsis, J. Toughness Assessment of Elastomeric PP (ELPP) by the EWF Method, *J. Appl. Polym. Sci.* (1998) 70, 873-881. [63]
- Mouzakis, D.E., Karger-Kocsis, J., y Moskala, E.J., Interrelation between energy partitioned work of fracture parameters and the crack tip opening displacement in amorphous polyester films, *J. Mater. Sci. Letters* (2001) en prensa. [149]
- Narisawa, I. y Ishikawa, M., Cracking in semicrystalline thermoplastics, *Adv. Polym. Sci.* (1990) 91/92, 353-391. [107]
- Narisawa, I., Fracture and toughness of crystalline polymer solids, *Polym. Eng. Sci* (1987) 27, 41-45. [29]
- Newman, S. y Strella, S., Stress-strain behaviour of rubber-reinforced glassy polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* (1965) 9, 2297-2310. [105]
- Okada, O., Keskkula, D., and Paul, D.R., Fracture toughness of nylon 6 blends with maleated ethylene/propylene rubbers, *Polymer* (2000) 41, 8061-8074. [82]
- O'Kane, W.J., Young, R.J., and Ryan, A.J., Simultaneous SAXS/WAXS and DSC analysis of the melting and recrystallization behaviour of quenched polypropylene, *Polymer* (1994) 35, 1352-1358. [142]
- O'Kane, W.J., Young, R.J., and Ryan, A.J., The effect of annealing on the structure and properties of isotactic polypropylene films, *J. Macromolec. Sci. Phys.* (1995) B34, 427-458. [127]
- Paton, C.A. and Hashemi, S., Plane-stress essential work of ductile fracture for polycarbonate, *J. Mater. Sci.* (1992) 27, 2279-2290. [50]
- Pearson, R.A. y Yee, A.F., Toughening mechanisms of elastomer-modified epoxies, *J. Mater. Sci.* (1986) 21, 2475-2488. [114]
- Pegoretti, A., Marchi, A., and Riccò, T., Determination of the fracture toughness of polypropylene cups by the essential work method, *Polym. Eng. Sci* (1997) 37, 1045-1052. [75]
- Phillips, R.A., Wolkowicz, M.D., Structure and morphology, in *Polypropylene handbook*, E.P.J. Moore, Editor. 1996, Hanser: Munich. 113-176. [120]
- Plucknett, K.P. y Normand, V., Plane stress essential work of fracture of 'pseudo-ductile' gelatin/maltodextrin biopolymer gel composites, *Polymer* (2000) 41, 6833-6841. [84]
- Plummer, C.J.G., et al., Application of the essential work of fracture concept to high temperature deformation in polyoxymethylene, *Polym. Eng. Sci.* (2000) 40, 985-991. [81]
- Poussin, L., et al., Influence of thermal treatment on the structure of an isotactic polypropylene, *Polymer* (1989) 39, 4261-4265. [143]
- Pressly, T.G., Keskkula, D., and Paul, D.R., Temperature dependence of the fracture behaviour of nylon 6/ABS blends, *Polymer* (2001) 42, 3043-3055. [83]

- Rice, J.R., A path independent integral and the approximate analysis of strain concentrations by notches and cracks, *J. Appl. Mech.* (1968) 35, 379-389. [23]
- Romano, G., Russo, R., and Vittoria, V., Influence of Ageing on the mechanical properties of smectic polypropylene, *J. Macromolec. Sci. Phys* (1998) B37, 841-850. [144]
- Saleemi, A.S. y Nairn, J.A., The Plane-Strain Essential Work of Fracture as a Measure of the Fracture Toughness of Ductile Polymers, *Journal of Applied Polym. Eng. Sci.* (1990) 30, 211-218. [49]
- Santana, O., *Fractura de mezclas de policarbonato con ABS*, 1997, Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelona. [15]
- Santana, O.O., MasPOCH, MLI., Martinez, A.B., Plane strain essential work of fracture in SENB geometry at low and high strain rates of PC/ABS blends, *Polym. Bull.* (1997) 39, 511-518. [68]
- Sauer, J.A., Marin, J., and C.C. Hsiao, Creep and damping properties of polystyrene, *J. Appl. Phys.* (1949) 20, 507-515. [108]
- Seguela, R., et al., Plastic deformation of Polypropylene in relation to crystalline structure, *J. Appl. Polym. Sci.* (1999) 71, 1873-1885. [131]
- Seth, R.S., et al., Plane stress fracture toughness of paper, *Tappi J.* (1993) 76, 109-116. [96]
- Seth, R.S., Measurement of in-plane fracture toughness of paper, *Tappi J.* (1995) 78, 177-183. [97]
- Sims, G.L.A., Fracture studies on polypropylene, *J. Mat. Sci* (1975) 10, 647-657. [160]
- Sumpter, J.D.G. y Turner, C.E., Note on the application of J to elastic-plastic materials, *Int. J. Fract.* (1973) 9, 320-331. [24]
- Swei, H., B. Crist, y Carr, S.H., The J-integral fracture toughness and damage zone morphology in polyethylenes, *Polymer* (1991) 32, 1440-1446. [30]
- Tanaka, A., Otsuka, Y. y Yamauchi, T., In-plane fracture toughness testing of paper using thermography, *Tappi J.* (1997) 80, 222-226. [98]
- Van der Wal, A. y Gaymans R.J., Polypropylene-rubber blends. 5 Deformation mechanism during fracture, *Polymer* (1999) 40, 6067. [157]
- Varga, J., Review: Supermolecular structure of isotactic polypropylene, *J. Mater. Sci.* (1992) 27, 2557-2579. [123]
- Vincent, P.I., Impact strength and mechanical losses in thermoplastics, *Polymer* (1974) 15, 111-116. [159]
- Vittoria, V., Effect of annealing on the structure of quenched isotactic polypropylene. *J. Macromol. Sci.-Phys.* (1989) B28, 489-502. [129]
- Vittoria, V., Effect of annealing on the structure of quenched polypropylene, *J. Macromolec. Sci. Phys.* (1993) B28, 489-502. [130]
- Walker, I. y Colleger, A.A., Rubber toughening mechanisms in polymeric materials, in *Rubber toughened engineering plastics*, A.A. Colleger, Editor. 1994, Chapman&Hall: London. [109]
- Ward, I.M., *Mechanical properties of solid polymers*. 2ª ed. 1983, London: John Wiley and Sons. [104]
- Wells, A.A., *Brit. Weld. J.* (1963) 10, 563. [19]

- Williams, J.G., Crack-blunting mechanisms in impact tests on polymers, Proc. R. Soc. Lond. (1981) A375, 231-247. [164]
- Williams, J.G., Fracture Mechanics of Polymers. 1984, Chichester, England: Ellis Horwood Limited. [11]
- Wong, S.C. y Mai, Y.W., Essential fracture work of short fiber reinforced polymer blends, Polym. Eng. Sci (1999) 39, 356-364. [45]
- Wu, J. y Mai, Y.-W., The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers, Polym. Eng. Sci.(1996) 36, 2275-2288. [9]
- Wu, J., Fracture toughness and toughening mechanism of poly(butylene terephthalate)/polycarbonate (PBT/PC) blends, 1994, University of Sydney: Sydney. [88]
- Wu, J., Mai, Y.W. y Cotterell, B., Fracture toughness and fracture mechanisms of PBT/PC/IM blend (Part I: Fracture properties), J. Mater. Sci (1993) 28, 3373-3384. [44]
- Wu, R.Y., McCarthy, L.D., and Stachurski, Z.H., Tearing resistance of multi-layer plastic films, Int. J. Fract. (1994) 68, 141-150. [150]
- Wu, S., A generalized criterion for rubber toughening: the critical matrix ligament thickness, J. Appl. Polym. Sci. (1988) 35, 549-561. [112]
- Wu, S., Impact fracture mechanisms in polymer blends: rubber-toughened nylon, J. Polym. Sci. (Phys) (1983) 21, 699-716. [111]
- Yap, O.F., Mai, Y.W. and Cotterell, B., Thickness effect on fracture in high impact polystyrene, J. Mater. Sci. (1983) 18, 657-688. [94]
- Yee, A.F., Mechanical properties of mixtures of two compatible polymers, Polym. Eng. Sci. (1977) 17, 213-219. [155]
- Yeh, P.L., Birley, A.W. and Hemsley, D.A., The structure of propylene-ethylene sequential copolymers, Polymer (1985) 26, 1155-1161. [134]
- Yokoyama, Y. y Ricco, T., Toughening of polypropylene by different elastomeric systems, Polymer (1998) 39, 3675-3681. [76]
- Young, R.J. y Lovell, P.A., Introduction to polymers. 2^a ed. 1991, London: Chapman & Hall. [146]
- Zheng, W., Leng, Y. and Zhu, X. Study on fracture toughness of polypropylene-high density polyethylene-copoly(ethylene/propylene/diene) ternary blends using essential work concepts, Plast. Rub. Comp. Proces. Appl. (1996) 25, 490-494. [67]

Anexo

1.Publicaciones derivadas de
esta tesis

Anexo 1. PUBLICACIONES INTERNACIONALES DERIVADAS DE ESTA TESIS

1. **“Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: fractography and deformation mechanisms”**

D. Ferrer-Balas, M. L. MasPOCH, Y.-W. Mai.

Polymer, en revisión.

ABSTRACT

The fracture surfaces and the deformation micromechanisms of one PP homopolymer and three ethylene-propylene block copolymers (EPBC) are investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results are compared to the essential work of fracture (EWF) parameters, obtained in a previous work with double edge notched samples (DDENT) of films fractured between -40 and 70°C . The homopolymer presents shear-yielding while $T \geq -20^{\circ}\text{C}$. At lower T , crazing prevails. The EPBC present shear-yielding for $T > 0^{\circ}\text{C}$, while a combination of cavitation and shear-yielding at lower T , which is responsible for stress-whitening. Successful explanations of the variations of the essential and plastic specific work of fracture with T and with the ethylene content (EC) are given in terms of the prevailing deformation mechanisms.

2. **“Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: assessment of the EWF parameters”**

D. Ferrer-Balas, M. L. MasPOCH, A.B. Martinez, E. Ching, R.K.Y. Li, Y.-W. Mai.

Polymer, **42**, 2665-2674 (2001).

ABSTRACT

The fracture of films of one Polypropylene (PP) Homopolymer and three Ethylene-Propylene (EPBC) Block Copolymers with different ethylene content (EC) at temperatures around their glass transition (T_g) is investigated by means of the Essential Work of Fracture (EWF) Method. The fracture behaviour is studied at low speed (2 mm/min) for the different materials, in the range from -40 to +70°C. The materials are tested in the form of extruded films of 90 μm thickness, in a DENT geometry, after being annealed 1h at 120°C. The homopolymer is found to be much more temperature-sensitive than the EPBC with lower EWF values at $T < T_g$ and an opposite trend at $T > T_g$. The ductile-brittle transition of the homopolymer that occurs below its T_g is suppressed for the EPBC in the temperature range studied. The variations of the EWF fracture parameters with T are consistent with those of a previous study in LDPE, and are explained in terms of molecular relaxation, ethylene phase content, and changes in the yield and fracture stresses. Some limitations of the EWF method are found with the more ductile materials, which show the necking phenomenon with DENT specimens at the higher temperature studied.

3. **“Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films”,**

D. Ferrer-Balas, M. L. MasPOCH, A. B. Martinez, O. O. Santana.

Polymer, **42**, 1597-1605 (2001).

ABSTRACT

The influence of annealing temperature on the fracture properties of iPP films (one homopolymer and two propylene-ethylene block copolymers) is presented. The fracture behaviour is studied by means of the Essential Work of Fracture (EWF) procedure, and is complemented by the study of the effect of the thermal treatment on tensile properties and microstructure, using differential scanning calorimetry (DSC) and wide-angle X-ray scattering (WAXS). It is shown that the initial metastable phase of quenched iPP films, widely known as smectic, transforms gradually into the monoclinic form as the annealing temperature is increased, resulting in an important improvement of the tensile properties, whereas the fracture parameters have different evolutions depending on the ethylene content. The reasons for a decrease in the essential work term and an increase in the plastic term as the crystal perfection grows are discussed on the basis of the microstructural changes of the crystalline phase and the smectic-monoclinic strain-induced phase transformation.

4. **“Essential work of fracture of PET films: influence of the thickness and the orientation”**

M. L MasPOCH, V. Henault, D. Ferrer-Balas, J. I. Velasco, O. O. Santana.

Polymer Testing, **19**, 559-565 (2000).

ABSTRACT

This paper presents the fracture behaviour of films of a bioriented poly(ethylene terephthalate) (BOPET), that was studied by the Essential Work of Fracture (EWF)

method. The influence of the specimen thickness and the molecular orientation was investigated. The results show that this method is a useful alternative for studying the plane-stress fracture of this material, obtaining that the specific essential work of fracture is strongly affected by the orientation (w_e was smaller in the direction of extrusion (MD) than in the perpendicular one (TD)), but independent of the specimen thickness in a range from 50 to 250 μm . On the other hand, the plastic work item is sensitive to a variation of the thickness but does not depend on the orientation.

5. “Temperature dependence of the fracture behaviour of polypropylene films”

D. Ferrer-Balas, M. Ll. MasPOCH, A. B. Martinez, E. Ching, R.K.Y. Li, Y.-W. Mai.

Proceedings of European Congress on Fracture 13 (2000).

ABSTRACT

In this work, the fracture of films of one Polypropylene (PP) Homopolymer and three Ethylene-Propylene (EPBC) Block Copolymers with different ethylene content (EC) at temperatures around their Glass Transition (T_g) is investigated by means of the Essential Work of Fracture (EWF) Method. The fracture behaviour is studied at low speeds (2 mm/min) for the different materials, in the range from -40 to $+70^\circ\text{C}$. The materials are tested in form of extruded films of 90 μm thickness, in a DDENT geometry, and annealed 1h at 120°C . The homopolymer is found to be much more temperature sensitive than the EPBC, presenting lower EWF values at $T < T_g$ and the opposite trend at $T > T_g$. The ductile-brittle transition of the homopolymer that occurs under its T_g is suppressed for the EPBC in the T range studied. The variations of the EWF fracture parameters with T are consistent with those of a previous study in LDPE, and are explained in terms of molecular relaxations, ethylene phase content, and changes in the yield and fracture stresses. Some limitations of the EWF method are found with the more ductile materials, which show the necking phenomena with DDEN-T specimens at the higher T studied.

6. “On the essential work of fracture method: energy partitioning of the fracture process of iPP films”

D. Ferrer-Balas, M. L. MasPOCH, A. B. Martinez, O. O. Santana.

Polymer Bulletin 42, 101-108 (1999)

ABSTRACT

The fracture properties of an iPP are investigated by the EWF method. A separation between crack initiation and propagation fracture parameters is done by splitting the total energy of the load-displacement curves in two. The influence of the DDENT specimen height and the test rate on these different parameters is studied, obtaining that varying the height has no influence in the range 40 to 80mm, but changing the crosshead speed (2 to 100mm/min) has an effect on the fracture parameters. It is

interesting to note that the "Initiation Specific Essential Work" (weI) seems not to be sensible to the stress-state transition.

7. Influence of Annealing on the Microstructural, Tensile and Fracture Properties of iPP Films

D.Ferrer-Balas, M. Ll. MasPOCH, A. B. Martinez.

Proceedings of International Workshop on Fracture Mechanics and Advanced Engineering Materials (1999)

ABSTRACT

The influence of annealing of iPP films (one homopolymer and two propylene-ethylene block copolymers) at different temperatures on their fracture properties is presented. The fracture behaviour is studied by means of the Essential Work of Fracture (EWF) procedure, that is complemented with the study of the effect of the thermal ageing on tensile properties, differential scanning calorimetry (DSC) melting behaviour and wide-angle X-ray scattering (WAXS). It is shown that the initial metastable phase of quenched iPP films, widely known as smectic, transforms gradually in the monoclinic form as the annealing temperature is increased, resulting in an important improvement of the tensile properties, whereas the fracture parameters have different evolutions depending on the ethylene content.

8. "Effect of the specimen dimensions and the test speed on the fracture toughness of iPP by the essential work of fracture (EWF) method"

M. L. MasPOCH, D. Ferrer, A. Gordillo, O. O. Santana, A. B. Martinez.

Journal of Applied Polymer Science, 73, 177-187 (1999).

ABSTRACT

The fracture parameters of an isotactic polypropylene are studied by the essential work of fracture method. The influence of the specimen length, width and thickness and the effect of the test speed are investigated. Results show that this method is very useful for studying the plane-stress fracture of this kind of materials in form of films and sheets. Varying the width (30 to 60mm) and the test speed (2 to 100mm/min) has no relevant influence, whereas the results are only length independent in a range from 40 to 100mm. The influence of the thickness is very high, obtaining an important decrease of the specific essential work as the thickness is increased in a range from 38 to 2500 μ m. This result is justified with the fracture surfaces obtained, observed by SEM, in which an evolution of the fracture behavior is seen in function of the thickness (38, 100, 500, 1000, 2500 μ m).

9. "The essential work of fracture of polyolefinic films"

M. L. MasPOCH, D. Ferrer, O. O. Santana, J. I. Velasco

Proceedings of European Congress on Fracture **12**, 1423-1428 (1998)

ABSTRACT

Fracture behaviour of different thickness polypropylene films and sheets was studied using the Essential Work of Fracture (EWF) method following the ESIS protocol, as an alternative to LEFM and EPFM, which are not suitable for the characterisation of ductile films. The specific essential work of fracture, w_e , and the plastic work of fracture, βw_p , were determined. The w_e value was considered as a toughness measurement, independent of the sample geometry. The influence of the thickness, t , and the rate of loading, v , on w_e and βw_p , was studied on polypropylene (PP) films and sheets with a Deep Double Edge Notched Tension geometry.

Curriculum Vitae

Didac FERRER BALAS

Fecha de nacimiento: 18/12/1974

Nacionalidades: Española, Francesa

E-mail: didac.ferrer@upcnet.es

✉ (personal) C/Providència 7, 2º-2ª, 08024 Barcelona, ☎ (personal) 93 237 58 86

✉ (trabajo) Coordinació del Pla de medi ambient (UPC). C/ Jordi Girona, 31, 08034 Barcelona,

☎ (trabajo) 93 401 56 66 / Fax: 93 401 67 79

ACTIVIDAD PROFESIONAL ACTUAL

- **Coordinador del Plan de medio ambiente** de la UPC – Técnico de seguimiento y coordinación. Desde setiembre de 2000.

TÍTULOS ACADÉMICOS

- **Tesis doctoral**
Título: *“Aplicación del método del Trabajo Esencial de Fractura al estudio de la fractura de films de polipropileno y copolímeros propileno-etileno en bloques”*.
Departamento de *Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica* (CMEM, UPC).
Período: inicio Setiembre 1997 (defensa en Julio 2001).
Directora: M^a Lluïsa Maspoch
Beca FPI Ministerio Educación y Ciencia 1998-2000
- **Suficiencia Investigadora** - Setiembre1999
- **Proyecto Final de Carrera** - *“Estudi del Treball Essencial de Fractura de Polipropilè i Copolímers Propilè-Etilè”* - Depto. CMEM (UPC) – 1997 – Nota:10
- **Ingeniero Industrial** - Especialidad Metalurgia – ETSEIB, UPC - 1998
- **Ingeniero de Materiales por la École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux** – 1997. Titulación Europea conjunta: Institut National Polytechnique de Lorraine (France) – UPC - Universitat Saarbrücken (Alemania) – University of Lulea (Suecia) .

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS INTERNACIONALES

1. **“On the Plane-Strain Essential Work of fracture of polymer sheets”**, J. Karger-Kocsis, D. Ferrer-Balas, *Polym. Bull.*, en revisión.
2. **“Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: fractography and deformation mechanisms”**, D. Ferrer-Balas, M. L. Maspoch, Y.-W. Mai, *Polymer*, en revisión.
3. **“Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: assessment of the EWF parameters”**, D. Ferrer-Balas, M. L. Maspoch, A. B. Martinez, E. Ching, R.K.Y. Li, Y.-W. Mai, *Polymer*, **42**, 2665-2674 (2001).

4. **"Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films"**, D. Ferrer-Balas, M. L. Maspoch, A. B. Martinez, O. O. Santana, *Polymer*, **42**, 1597-1605 (2001).
5. **"HIPS Recyclé pour la fabrication de composants de télévision"**, H.E. Ferrando, L. Bianchetti, F. Rodriguez, D. Ferrer-Balas, M. L. Maspoch, *Dech. Sci. Tech.* **19**, 13-16 (2000).
6. **"Essential work of fracture of PET films: influence of the thickness and the orientation"**, M. L. Maspoch, V. Henault, D. Ferrer-Balas, J. I. Velasco, O. O. Santana, *Polym. Test.*, **19**, 559-565 (2000).
7. **"Temperature dependence of the fracture behaviour of polypropylene films"**, D. Ferrer-Balas, M. L. Maspoch, A. B. Martinez, E. Ching, R.K.Y. Li, Y.-W. Mai, *Proceedings of European Congress on Fracture* **13** (2000).
8. **"On the essential work of fracture method: energy partitioning of the fracture process of iPP films"**, D. Ferrer-Balas, M. L. Maspoch, A. B. Martinez, O. O. Santana, *Polym. Bull.* **42**, 101-108 (1999).
9. **"Effect of the specimen dimensions and the test speed on the fracture toughness of iPP by the essential work of fracture (EWF) method"**, M. L. Maspoch, D. Ferrer, A. Gordillo, O. O. Santana, A. B. Martinez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 177-187 (1999).
10. **"The essential work of fracture of polyolefinic films"**, M. L. Maspoch, D. Ferrer, O. O. Santana, J. I. Velasco, *Proceedings of European Congress on Fracture* **12**, 1423-1428 (1998).
11. **"The essential work of fracture of a thermoplastic elastomer"**, M. L. Maspoch, O. O. Santana, J. Grando, D. Ferrer, A. B. Martinez, *Polym. Bull.* **39**, 249-255 (1997).

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS NACIONALES

1. **"Aplicación del método del trabajo esencial de fractura en láminas y películas de plástico"**, A. B. Martinez, M. L. Maspoch, D. Ferrer-Balas, J.I. Velasco, O. Santana, A. Gordillo, M. Sanchez-Soto, *Anales del Grupo Español de Fractura*, **17**, 249-262 (2000).
2. **"Efecto de la temperatura de recocido en filmes de PP. Parte 1: Microestructura y propiedades mecánicas"**, D. Ferrer-Balas, M.L. Maspoch, J.A. Sullcahuamán, R. Segura, *Rev. Plas. Mod.*, **79**, 72-77 (2000)
3. **"Efecto de la temperatura de recocido en filmes de PP. Parte 2: Comportamiento a fractura"**, D. Ferrer-Balas, M.L. Maspoch, J.A. Sullcahuamán, R. Segura, *Rev. Plas. Mod.*, **79**, 179-183 (2000)
4. **"HIPS reciclado para la fabricación de componentes de TV"**, H.E. Ferrando, L. Bianchetti, F. Rodriguez, D. Ferrer-Balas, M.L. Maspoch, *Rev. Plas. Mod.*, **79**, 567-570.
5. **"Films de polipropileno y copolímeros propileno-etileno: trabajo esencial y trabajo plástico de fractura en tensión plana"**, D. Ferrer-Balas, M. L. Maspoch, H. E. Ferrando, O. O. Santana, A. Gordillo, *Anales del Grupo Español de Fractura*, **16**, 424-429 (1999).

6. **“Fractura de compuestos formados por poliestireno y microesferas de vidrio”**, M. Sánchez, J.I. Velasco, M.R. Díaz, D. Ferrer, C. Morhain, *Rev. Plas. Mod.*, **75**, 257-260 (1998)
7. **“Caracterización mecánica de films de polietileno”**, D. Ferrer, M. Ll. Maspocho, O. Santana, A. B. Martínez, *Rev. Plas. Mod.* **74**, 369-376 (1997).
8. **“Trabajo Esencial de fractura en films de polipropileno”**, M. Ll Maspocho, D. Ferrer, J.I. Velasco, R. Segura, *Materiales Poliméricos*, CPDA, Barcelona (1997).

COMUNICACIONES A CONGRESOS

1. **“Temperature dependence of the fracture behaviour of polypropylene films”**, D. Ferrer-Balas, M. Ll. Maspocho, A. B. Martínez, E. Ching, R.K.Y. Li, Y.-W. Mai, *European Congress on Fracture 13 (ESIS)* – San Sebastián Septiembre 2000, internacional, oral.
2. **“Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of iPP films”**, D. Ferrer-Balas, M. Ll. Maspocho, A.B. Martínez, *International Workshop on Fracture* – Sydney (Australia), Diciembre 1999, internacional, oral.
3. **“The essential work of fracture of polyolefinic films”**, M. Ll. Maspocho, D. Ferrer, O. O. Santana, J.I. Velasco, *European Congress on Fracture 12 (ESIS)* - Sheffield (Gran Bretaña), Septiembre 1998, internacional, oral.
4. **“Influencia del recocido sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de films de polipropileno”**, D. Ferrer-Balas, M. Ll. Maspocho, J. J. Sanchez, H. E. Ferrando, *VI Reunión del Grupo Español de Polímeros*, San Sebastián (España), Septiembre 1999, nacional, poster.
5. **“Films de polipropileno y copolímeros propileno-etileno: trabajo esencial y trabajo plástico de fractura en tensión plana”**, D. Ferrer-Balas, M. Ll. Maspocho, H. E. Ferrando, O. O. Santana, A. Gordillo, *XVI Encuentro del Grupo Español de Fractura*, Torremolinos (España), Abril 1999, nacional, oral.
6. **“Influencia del espesor de la probeta sobre el trabajo esencial de fractura en films y planchas de polipropileno”**, D. Ferrer-Balas, M. L. Maspocho, O. Santana, M. Sánchez, *XIII Congreso de Ingeniería Mecánica*, Terrassa (España), Diciembre 1998, nacional, oral.
7. **“Propiedades mecánicas de un PMMA modificado con microesferas de vidrio”**, M. Ll. Maspocho, A. Tafzi, D. Ferrer, O. Santana, F. Miranda, *XIII Congreso de Ingeniería Mecánica*, Terrassa (España), Diciembre 1998, nacional, oral.
8. **“Estudio de la degradación de filmes de invernadero a través del trabajo esencial de fractura”**, L. Bellini, O. Santana, C. F. Miranda, D. Ferrer, M. Ll. Maspocho, J. J. Bou, *XIII Congreso de Ingeniería Mecánica*, Terrassa (España), Diciembre 1998, nacional, poster.
9. **“Influencia de las variables de ensayo sobre el trabajo esencial de fractura en films de polipropileno”**, D. Ferrer, M. Ll. Maspocho, O. Santana, A. B. Martínez, *XV Encuentro del Grupo Español de Fractura* – Zamora (España), Marzo 1998, nacional, oral.
10. **“Trabajo esencial de fractura en films de polipropileno”**, M. Ll. Maspocho, D. Ferrer, J. I. Velasco, R. Segura, *International Congress on Polymeric Materials (V Reunión del Grupo Español de Polímeros)* - Terrassa, Septiembre 1997, internacional, poster.

11. "L'aplicació de criteris ambientals als edificis de la UPC. El cas del campus de Castelldefels", N. Granado, D. Ferrer, I. Capdevila, A. Cuchí, A. Marí, *Congrés Internacional Ecologia i Ciutat*, Barcelona, Marzo 2001, ponencia.

ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN EN EL ESTRANJERO

- **Centre for Advanced Materials Research- University of Sydney**: Trabajo dirigido por el Prof. Y-W. Mai. Duración: 11 semanas (1999).
- **Institut für Verbundwerkstoffe GmbH – University of Kaiserslautern**. Trabajo dirigido por el Prof. J. Karger-Kocsis. Duración: 2 semanas (2000)

COLABORACIONES DE R+D EN EMPRESAS

- **Laboratoire d'Essais de Matériel de Montagne** - École Nationale de Ski et d'Alpinisme - Chamonix (France) – "Degradación de cuerdas de escalada de poliamida" (1996-1997). Duración: 6 meses
- **Laboratorio de Calidad - Allied Automotive Spain** - "Selección de material polimérico para pieza de inyección" – 1996. Duración: 1 mes
- **Laboratorio de Calidad - Robert Bosch Spain** - "Optimización del proceso de anodización" – 1996. Duración: 1 mes