

DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD DE FRACTURA UMBRAL DE POLIPROPILENOS EN LA REGIÓN DE TRANSICIÓN DÚCTIL-FRÁGIL

A. Salazar¹, J. Rodríguez¹, A. Martínez², P. M. Frontini³

¹Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán, s/n, 28933 Móstoles, Madrid, España.

E-mail: alicia.salazar@urjc.es

²Centro Catalán del Plástico, Universidad Politécnica de Cataluña, C/ Colón 114, 08222 Terrasa, España.

E-mail: antonio.martinez@upc.edu

³Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, Juan B. Justo 4302, Mar del Plata, Argentina

E-mail: pmfronti@fi.mdp.edu.ar

RESUMEN

El polipropileno homopolímero y el copolímero al azar etileno-propileno con 3.1 wt% bajo condiciones cuasi-estáticas y a 23 °C se encuentran en régimen de transición dúctil-frágil. Bajo estas condiciones se ha determinado la tenacidad de fractura umbral por debajo del cual la probabilidad de fractura es nula. Para ello se ha utilizado un análisis estadístico basado en el modelo de Weibull de 3 parámetros. Para cada material se han ensayados probetas con dos dimensiones diferentes. El polipropileno homopolímero presentó en las probetas de menor tamaño valores de tenacidad de fractura umbral un 25% superiores a los de mayor tamaño. Ello obligó a la aplicación de criterios de censura, desarrollados para metales, reduciendo las diferencias a un 16%. En el caso del copolímero al azar, la tenacidad de fractura umbral fue independiente del tamaño. Por último, el copolímero al azar presentó tenacidades de fractura umbrales un 68% superiores a los del polipropileno homopolímero debido a la presencia de la fase elastomérica.

ABSTRACT

Polypropylene homopolymer and an ethylene-propylene random copolymer with 3.1 wt% of ethylene were within the ductile to brittle transition region under quasi-static conditions and at room temperature. A statistical analysis was performed using the 3-parameter Weibull model to determine the threshold toughness, below which there is null probability of failure. Samples with different size were tested for each material. In case of the polypropylene homopolymer, the threshold toughness of the smaller specimens was ~ 25% higher than those with bigger size. This forced the use of data censoring criteria based on the metallic field, which reduced the differences up to 16%. On the contrary the threshold toughness of the random copolymer resulted size independent. Finally, the random copolymer showed threshold fracture toughness 68% higher than that of the polypropylene homopolymer for the present of the elastomeric phase.

PALABRAS CLAVE: Transición dúctil-frágil, tenacidad de fractura umbral, polipropileno.

1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda en el mercado de plásticos con fines tecnológicos e ingenieriles de precio moderado y de facilidad de reciclado ha hecho del polipropileno (PP) un candidato atractivo para numerosas aplicaciones. La razón principal es que es fácilmente reciclable y puede ser procesado por casi todos los métodos, incluyendo inyección, soplado y extrusión. Sin embargo, su tenacidad de fractura no es lo suficientemente elevada para un uso extensivo en la industria y en la mayoría de las aplicaciones de ingeniería. Una manera de aumentar la tenacidad de fractura de estos materiales consiste en incorporar una fase elastomérica dispersa en la matriz que introduzca mecanismos de deformación que absorban energía durante la fractura. Esto puede realizarse de dos

maneras: mezclando físicamente el PP con otros polímeros (blends) o mediante copolimerización del PP con otras poliolefinas de menor T_g como el polietileno. En el caso del PP, la copolimerización es preferible frente a las mezclas físicas debido a su baja mojabilidad [1-2].

En algunos casos, el comportamiento en fractura de materiales base PP no es completamente frágil ni enteramente dúctil [2-4]. En estas condiciones, las curvas fuerza-desplazamiento son siempre no lineales, lo que invalida el uso de la Mecánica de la Fractura Elástica y Lineal (*MFEL*) para su caracterización. Esta no linealidad se debe bien a la generación de una zona plástica en el entorno de la fisura que no puede considerarse pequeña [4-5], o incluso al crecimiento

estable de grieta previa a la rotura inestable [4, 6]. Además, la construcción de las curvas J-R empleando la Mecánica de la Fractura Elasto-Plástica (MFEP) no es posible al no desarrollarse un régimen completamente dúctil. Todas estas características en el comportamiento en fractura de los polímeros, unido con una considerable dispersión en los valores de la tenacidad de fractura, corresponden a la región de transición dúctil-frágil.

Cocco et al. [4, 7] demostraron que la alta dispersión en los valores de tenacidad de fractura del PP en la región de transición dúctil-frágil puede ser tratada mediante una aproximación estadística, utilizando el modelo del eslabón más débil [8]. Esta teoría parte de las siguientes hipótesis: (1) la tenacidad de fractura es variable a lo largo del volumen de la pieza y, particularmente, a lo largo del frente de grieta; (2) la tenacidad de fractura está gobernada por el punto o la región que presente menor valor de tenacidad de fractura a lo largo del frente de grieta. Los valores experimentales pueden ajustarse a un modelo de Weibull de 3 parámetros en el que se obtiene un valor mínimo de tenacidad de fractura o tenacidad umbral [4, 7, 9]. Este parámetro es un valor seguro de diseño, ya que por debajo del mismo la probabilidad de fallo es nula o la probabilidad de supervivencia es del 100%.

Los polímeros semicristalinos como el PP y sus copolímeros tienen usos estructurales reemplazando en muchas ocasiones a los tradicionales metales. La importancia de determinar de manera fiable la tenacidad de fractura de estos polímeros en régimen de transición se apoya en el hecho de que para estos materiales la transición se encuentra próxima a la temperatura ambiente o la sollicitación en servicio puede resultar en una velocidad de deformación en el rango de transición. La incertidumbre en la determinación del valor de la tenacidad de fractura hace que existan fallos inesperados que ponen en riesgo la integridad estructural del componente. Por ello, el objetivo del presente trabajo es determinar la tenacidad de fractura umbral de un PP homopolímero y de un copolímero al azar etileno-propileno en la región de transición dúctil-frágil. Además, se evaluará el efecto del etileno en el valor de la tenacidad de fractura umbral.

2. APROXIMACIÓN ESTADÍSTICA: MÉTODO DE WEIBULL

Los materiales que presentan un comportamiento en la zona de transición dúctil-frágil son difíciles de caracterizar ya que no es posible aplicar los modelos basados en la teoría Elástico-Lineal (MFEL), ni tampoco aquellos basados en la teoría Elasto-Plástica (MFEP). En estos casos, es posible aplicar la aproximación estadística basada en el modelo de Weibull de tres parámetros (3P-W). Este modelo se rige por la siguiente expresión:

$$F(J) = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{J - J_o}{C - J_o}\right]^m\right\} \quad (1)$$

donde $F(J)$ es la probabilidad de fallo, J es el valor de la tenacidad de fractura de la probeta, que viene dada por:

$$J = \frac{2U}{B(W - a_o)} \quad (2)$$

donde U es el área bajo la curva fuerza-desplazamiento, B , W y a_o son el espesor, el ancho y la longitud de grieta inicial, respectivamente; C es un parámetro de escala, m se denomina factor de forma y J_o es la tenacidad de fractura umbral, que representa el valor mínimo de tenacidad por debajo del cual la probabilidad de fallo es nula.

Para ajustar la curva de distribución a los puntos experimentales, los parámetros de Weibull (J_o , m y C) fueron calculados siguiendo el siguiente procedimiento:

1. Los valores de tenacidad fueron ordenados de menor a mayor y se les asignó un número de orden a cada valor, i .
2. La probabilidad acumulativa fue calculada utilizando el siguiente estimador:

$$F(J) \approx P_i = \frac{i - 0,5}{N} \quad (3)$$

donde i es el i -ésimo valor de J y N el número total de datos.

3. La función de probabilidad (ec. 1) se ajusta a una línea recta tomando dos veces logaritmos:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1 - P}\right)\right] = m \cdot \ln(J - J_o) - m \cdot \ln(C - J_o) \quad (4)$$

El parámetro de escala, m , es la pendiente de la recta y C puede calcularse a partir de la ordenada en el origen. J_o se obtiene como el valor que proporciona el mejor ajuste de los puntos experimentales a la ecuación (4).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales estudiados fueron un polipropileno homopolímero, PP0, y un copolímero al azar etileno-propileno, EPR, procesados por moldeo por inyección. La Tabla 1 recoge el contenido en etileno, el peso molecular, M_w , el índice de polidispersidad, α , la temperatura de transición vítrea, T_g , y el índice de cristalinidad, χ_c .

Tabla 1. Parámetros estructurales y propiedades térmicas de los materiales estudiados

	wt% etileno ^(a)	M_w (kg/mol) ^(b)	α ^(b)	T_g (°C) ^(c)	χ_c (%) ^(d)
PP0	0	396	7.48	10.6	51.6
EPR	3.1	263	5.35	0.63	32.8

^(a) Medida por resonancia magnética nuclear (RMN)

^(b) Medida por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)

^(c) Medida por análisis térmico mecanodinámico (DMTA)

^(d) Medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo atendiendo a las directrices de la norma ASTM D638 [10] a una velocidad de sollicitación de 1 mm/min y a temperatura

ambiente. Las probetas eran de tipo *halterio* con dimensiones en la zona libre entre mordazas de 4x6x33 mm. La tabla 2 muestra los valores medios, junto con las correspondientes desviaciones estándar, del módulo de elasticidad, E, el coeficiente de Poisson, ν , la tensión de cedencia, σ_Y , y la deformación de cedencia, ϵ_Y .

Tabla 2. Propiedades mecánicas de PP0 y EPR.

	PP0	EPR
E (GPa)	1.91 ± 0.03	1.04 ± 0.03
ν	0.40 ± 0.01	0.38 ± 0.02
σ_Y (MPa)	33.2 ± 0.2	26.3 ± 0.4
ϵ_Y (MPa)	7.76 ± 0.05	13.8 ± 0.3

Los ensayos de tenacidad se realizaron sobre probetas normalizadas de flexión, (*Single Edge Notch Bend, SENB*) [11], con espesores de 6.35 y 9 mm, siendo las dimensiones totales de 6.35x12.7x52 mm y 9x18x80 mm, respectivamente. Se utilizó un dispositivo de flexión en tres puntos con una luz de cuatro veces el ancho de la probeta. La longitud de la entalla inicial fue de 6.35 y 9 mm para las probetas con espesores de 6.35 y 9 mm de espesor, respectivamente. Con ayuda de una cuchilla se insertó una grieta afilada en el centro de la entalla hasta conseguir una longitud final, a_0 , de 7 mm para las muestras de 6.35 mm de espesor y de 9.9 mm para las probetas de 9 mm de espesor. Los ensayos de fractura se realizaron en una máquina electromecánica universal de ensayos mecánicos (*MTS Alliance RF/100*) en la que la fuerza se midió con una célula de carga de ± 5 kN. Las condiciones de ensayo fueron tales que ambos materiales se encontraron en régimen de transición dúctil-frágil, es decir, a 23 °C y bajo control de posición a una velocidad de 1 mm/min. Debido a la naturaleza aleatoria del comportamiento en fractura, se llevaron a cabo ~ 60 ensayos para cada material y condición.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Polipropileno homopolímero, PP0.

Para el polipropileno homopolímero, PP, los registros fuerza-desplazamiento de las probetas con 6.35 y 9 mm de espesor fueron no lineales y todas las probetas se rompieron de manera inestable antes de alcanzar el *plateau* de carga máxima (Figura 1).

Las Figuras 2a y 2b muestran las superficies de fractura para las probetas de 6.35 y 9 mm de espesor, respectivamente. Todas ellas presentaron crecimiento irregular de fisura, pero en ningún caso el avance superó, en promedio, el 10% ligamento remanente inicial. Los resultados de tenacidad variaron entre 6.6 y 12.9 kJ/m² y entre 5.4 y 12.6 kJ/m² para las probetas con 6.35 y 9 mm de espesor, respectivamente. A su vez, los correspondientes valores de tenacidad de fractura medio fueron de 9.75 y 9 kJ/m², respectivamente. Las Figuras 3a y 3b muestran la evolución de la regresión lineal de la función de probabilidad acumulativa (ec. 4)

para el PP0 con espesores de 6.35 y 9 mm respectivamente, tomando diferentes valores de J_0 .

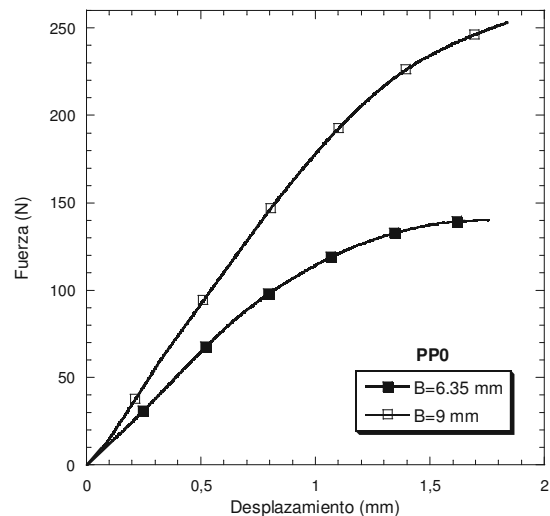


Figura 1. Típicas curvas fuerza-desplazamiento de probetas de PP0 con 6.35 y 9 mm de espesor.

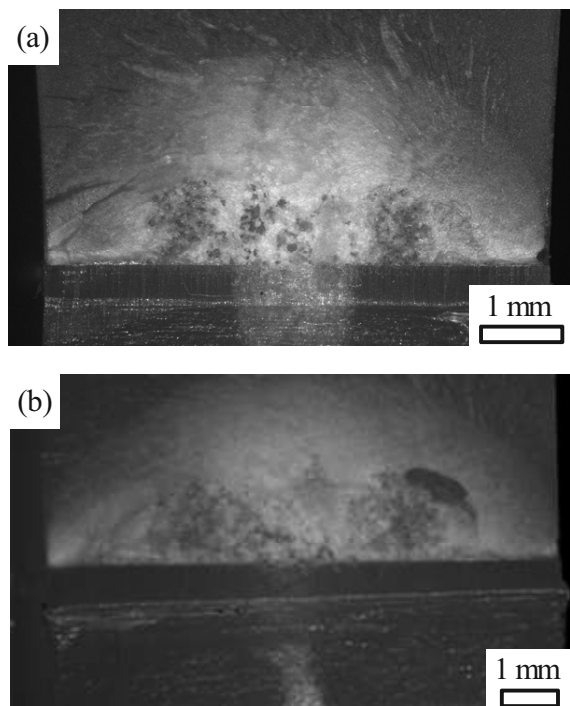


Figura 2. Superficies de fractura típicas de probetas del PP0 con espesores de (a) 6.35 y (b) 9 mm.

El número de ensayos para determinar la tenacidad de fractura umbral en la región de transición dúctil-frágil del PP0 fue de 60 probetas para las muestras con 6.35 mm de espesor y de 32 probetas para las muestras con 9 mm de espesor. En éste último caso hubo que descartar 28 probetas de las 60 inicialmente ensayadas debido a la presencia de poros en la región de rotura con tamaños superiores a 500 µm. Estos defectos se generaron durante el proceso de inyección, siendo más probable su aparición cuanto mayor es el espesor de la probeta.

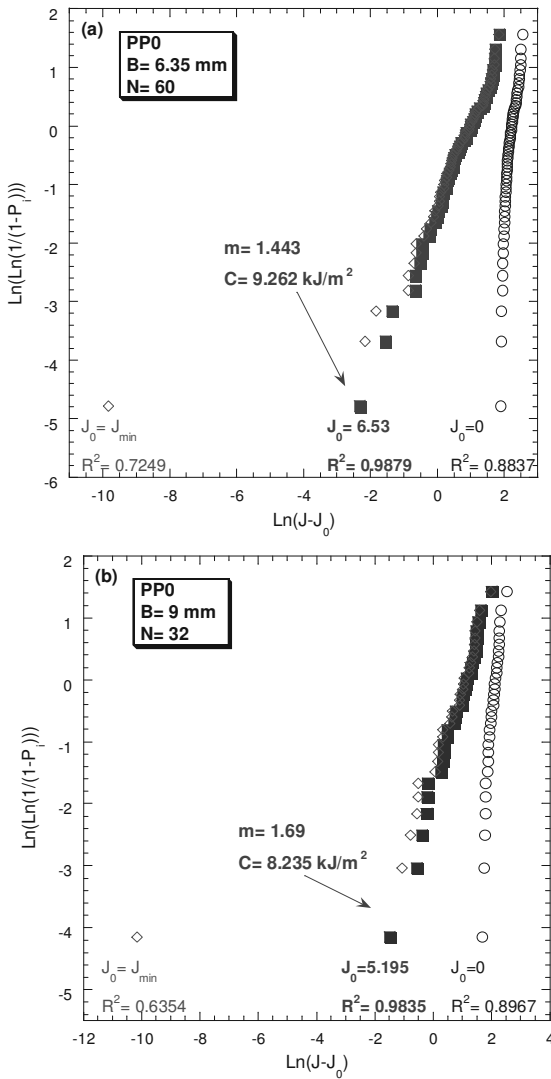


Figura 3. Ajuste de la función de probabilidad (ec. 4) del PP0 con (a) 6.35 mm y (b) 9 mm de espesor.

Los valores de tenacidad de fractura umbral obtenidos para las probetas de PP0 de 6.35 y 9 mm de espesor fueron 6.53 y 5.195 kJ/m², respectivamente. La discrepancia de estos resultados con el espesor pueden deberse a dos motivos. El primero de ellos parte de la hipótesis de la aproximación estadística: el punto de menor tenacidad de fractura a lo largo del frente de grieta controla la fractura frágil, por tanto, una probeta se rompe cuando se alcanza el valor del factor de intensidad de tensiones crítico (eslabón más débil) en dicho punto [4, 7-9]. De acuerdo con Heerens et al [8], la máxima tensión afectará a un volumen mayor del material en una probeta con una fisura que avanza que en una probeta con una fisura estacionaria, aumentando así la probabilidad de fractura frágil y pudiendo ser este avance dependiente del espesor. El segundo motivo se debe a que las probetas de menor espesor, 6.35 mm, pueden no estar en condiciones de deformación plana. Para evitar estos efectos en la determinación tenacidad de fractura umbral, se utilizan estrategias de censura de datos. Éstas consisten en realizar el cálculo de la

probabilidad teniendo en cuenta todos los datos pero utilizando un criterio de exclusión al ajustar los parámetros de la función distribución. La norma ASTM E1921 [12] establece requerimientos en relación a las dimensiones de las probetas, estableciendo un valor límite de J para evitar los efectos de pérdida de restricción en el plano (*estado mixto tensional*) y de esta manera conseguir un frente de grieta recto. El valor máximo de J , J_{lim} , es igual a:

$$J_{lim} = \frac{(W - a_0)\sigma_y}{30} \quad (5)$$

El tratamiento estadístico a realizar en un conjunto de datos en el que existen valores que no cumplen el criterio de tamaño definido por la ecuación 5 es el mismo que el descrito en el procedimiento experimental a excepción que los datos censurados son reemplazados por J_{lim} (ec. 5) [12].

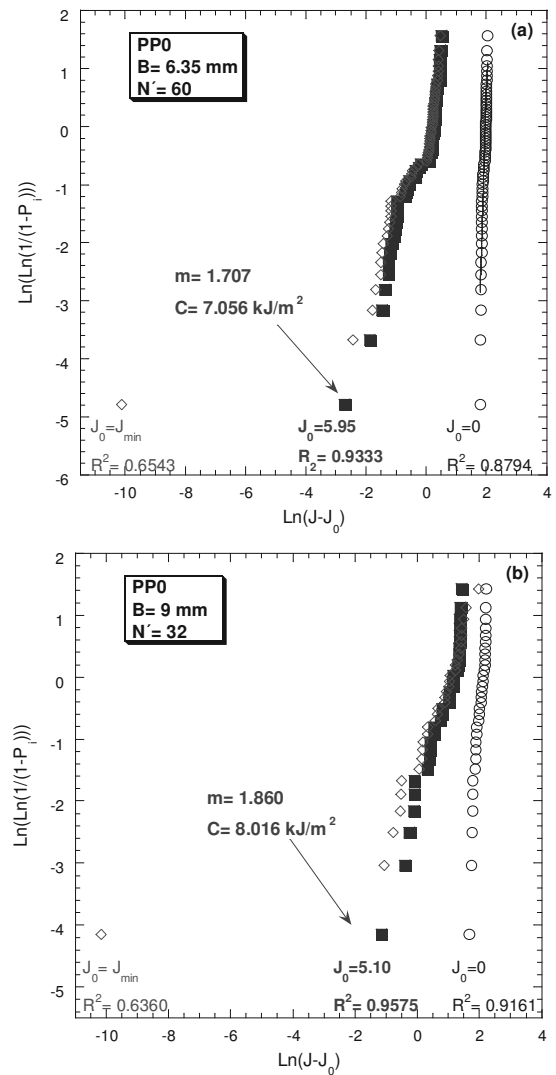


Figura 4. Ajuste de las funciones de probabilidad del PP0 con censura de datos según criterio de tamaño (ec. 5) para probetas con (a) 6.35 y (b) 9 mm de espesor.

Las Figuras 4a y 4b muestran la evolución de la regresión lineal de la función de probabilidad

acumulativa (ec. 4) para el PP0 con espesores de 6.35 y 9 mm respectivamente, tomando diferentes valores de J_0 y teniendo en cuenta el criterio de tamaño definido por la ecuación 5. Los valores de J_0 del PP0 de las probetas con 6.35 y 9 mm de espesor tras tener en cuenta la exclusión de datos según el criterio de tamaño son 5.10 y 5.95 kJ/m², respectivamente. Las diferencias en J_0 con el espesor fueron del 16%, y el hecho de un alcanzar uniformidad en el valor puede ser debido a que el valor de J_{lim} (ec. 5) está desarrollado para metales [12] y muy probablemente deben ser redefinidos para polímeros.

4.2. Copolímero al azar, EPR.

Las curvas fuerza-desplazamiento de las probetas de EPR con 6.35 y 9 mm de espesor fueron no lineales y todas rompieron de manera inestable antes de alcanzar el plateau de carga máxima (Figura 5).

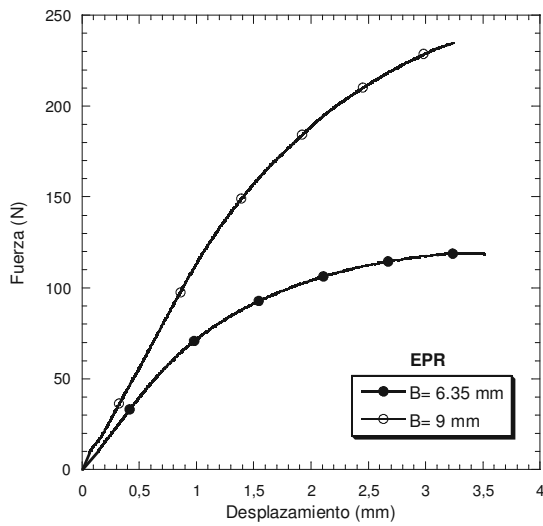


Figura 5. Curvas fuerza-desplazamiento características de probetas de EPR con 6.35 y 9 mm de espesor.

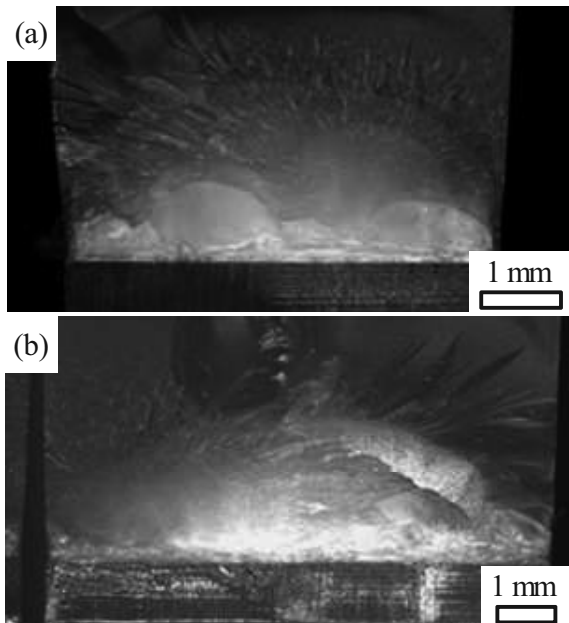


Figura 6. Superficies de fractura típicas de probetas del EPR con espesores de (a) 6.35 y (b) 9 mm.

Las Figuras 6a y 6b muestran las superficies de fractura características para las probetas de 6.35 y 9 mm de espesor, respectivamente. Se observa una zona de clara deformación plástica (zona blanquecina) próxima a la entalla y pequeños crecimientos estables de grieta con longitudes máximas de ~300 μm. Los resultados de tenacidad variaron entre 10.68 y 34.98 kJ/m² y entre 9.00 y 16.69 kJ/m² para las probetas con 6.35 y 9 mm de espesor, respectivamente. A su vez, las correspondientes tenacidades de fractura medias fueron de 22.83 y 12.84 kJ/m², respectivamente. Las Figuras 7a y 7b muestran la evolución de la regresión lineal de la función de probabilidad acumulativa (ec. 4) para el EPR con espesores de 6.35 y 9 mm respectivamente, tomando diferentes valores de J_0 . Los valores de tenacidad de fractura umbral obtenidos para las probetas de EPR de 6.35 y 9 mm de espesor fueron 8.5 y 8.58 kJ/m², respectivamente. Los valores de J_0 para este material fueron independientes del espesor, siendo innecesaria la utilización de criterios de censura.

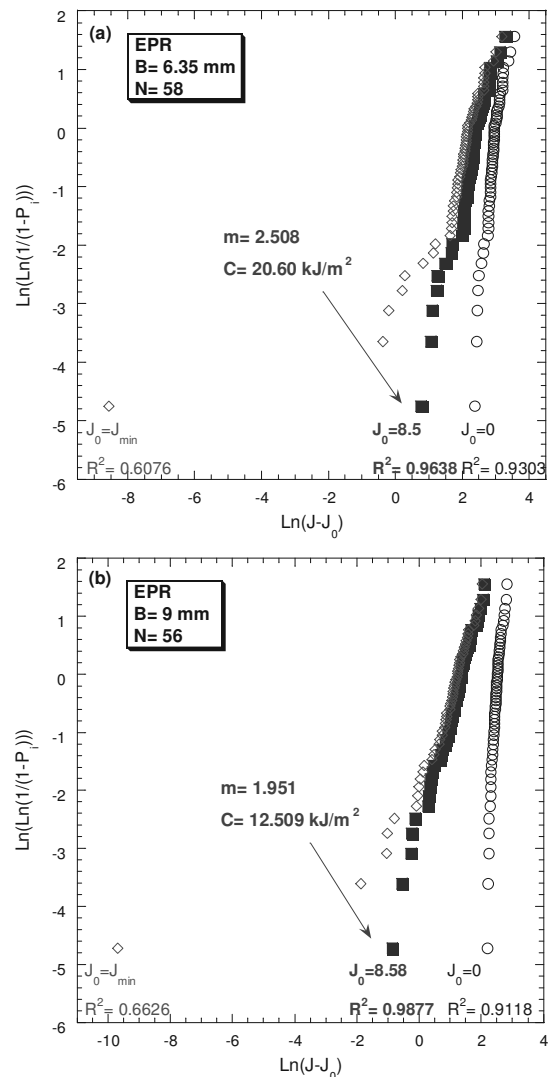


Figura 7. Ajuste de las funciones de probabilidad del EPR para probetas con (a) 6.35 y (b) 9 mm de espesor.

4.3. Efecto del contenido de etileno

La tabla 3 recopila los valores de tenacidad de fractura umbral del PP y EPR medidos en probetas con espesores de 6.35 y 9 mm de espesor. Dos conclusiones se obtienen del análisis de la presente tabla. En primer lugar, el valor de J_0 es un parámetro independiente del tamaño para un mismo material. Las diferencias más significativas se obtuvieron en PP0, con discrepancias del 16%. En segundo lugar, el material con contenido en etileno, EPR, presentó valores de J_0 un 68% más altos que los del polipropileno homopolímero, PP0. Este es un resultado esperable teniendo que la fase etilénica es introducida para generar mecanismos de deformación que absorban energía durante la fractura [1].

Tabla 3. Valores de la tenacidad de fractura umbral en kJ/m^2 , J_0 , obtenidos en probetas de 6.35 y 9 mm de espesor de PP0 y EPR.

B (mm)	PP0	EPR
6.35	5.95	8.50
9	5.10	8.58

5. CONCLUSIONES

El polipropileno homopolímero y el copolímero al azar etileno-propileno con un 3.1 wt% de etileno se encuentran en la región de transición dúctil-frágil bajo condiciones cuasi-estáticas y a temperatura ambiente. Por ello, se ha evaluado la influencia del tamaño y del contenido en etileno en la tenacidad de fractura umbral en este régimen utilizando el modelo de Weibull de 3 parámetros. En el caso del polipropileno homopolímero, la tenacidad de fractura umbral presentó valores ~25% mayores en las probetas con menor espesor, es decir, de 6.35 mm frente a 9 mm de espesor. Estas diferencias obligaron a utilizar criterios de censura, basados en aquellos desarrollados para metales, lo que redujo estas diferencias a ~ 16%. En el caso del copolímero al azar, no se observaron diferencias entre los valores de la tenacidad de fractura umbral medidos en probetas con distintas dimensiones pero sí en los valores de la tenacidad de fractura media. Por último, la tenacidad de fractura umbral del copolímero al azar presentó valores de tenacidad ~ 68% superiores a los de polipropileno homopolímero, puesto que el etileno es una fase elastomérica introducida para generar mecanismos de deformación durante el proceso de rotura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al *Ministerio de Educación* la financiación a través del MAT2009-14294, y a REPSOL por el suministro de material.

REFERENCIAS

[1] Moore, E. P., *Polypropylene handbook – Polymerization, characterization, properties,*

processing and applications, editado por Hanser Publishers, (1996), Munich.

- [2] Fasce, L. A., Frontini, P. M., *Assessment of impact toughness of PP-Elastomeric Polyolefine blends*. Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, B41 (2002), pp. 1231-1248.
- [3] Grein, C., Kausch, H. H., Beguelin, P. H., *Characterization of toughened polymers by LEFM using an experimental determination of the plastic zone correction*. Polymer Testing, 22 (2003), pp. 733-746.
- [4] Cocco, R. G., *Tenacidad de fractura en la region de transición dúctil-frágil de polímeros*. Tesis Doctoral, Argentina, 2007.
- [5] Grellmann, W., Che, M., *Assessment of temperature-dependent fracture behavior with different fracture mechanics concepts on examples of unoriented and cold-rolled polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, 66 (1997), pp. 1237-1249.
- [6] Anderson, T. L., *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL (1995); pp. 297-299.
- [7] Cocco, R. G., Frontini, P. M., Pérez Ipiña, J. E., *Threshold toughness of polymers in the ductile to brittle transition region by different approaches*. Engineering Fracture Mechanics, 74 [10] (2007), pp. 1561-1578.
- [8] Heerens, J., Zerbst, U., Schwalbe, K. H., *Strategy for characterizing fracture toughness in the ductile to brittle transition regime*. Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures 16 [11] (1993), pp. 1213-1230.
- [9] Landes, J. D., Mc Cabe, D. E., *Effect of section size on transition behaviour of structural steels*. Westinghouse R&D Center, paper 81-1D7-Metal-P2 (1982).
- [10] ASTM D638-10: *Standard test method for tensile properties of plastics*.
- [11] Hale, G.E., Ramsteiner, F., *J-fracture toughness of polymers at slow speed*. In: Fracture mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites, D. R. Moore, A. Pavan, J. G. Williams editors, Elsevier Science Ltd. and ESIS: The Netherlands, 2001, pp 123-157.
- [12] ASTM E1921-97: *Standard test method for determination of reference temperature, T_0 , for ferritic steels in the transition range*.