

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA**



**“METODOLOGÍA PARA ESTABLECER EL MÍNIMO  
ESPEJOR DEL  $\beta$ -POLIPROPILENO USANDO EL  
PROTOCOLO - TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:  
INGENIERO MECÁNICO**

**JOSE MIGUEL PARIONA LÁRTIGA**

**LIMA-PERÚ**

**2007**

A Dios por ser un gran amigo y bendecirme a donde quiera que vaya.

A la Universidad Tecnológica de Viena y en especial a la Dra. Sabine Seidler por aceptarme como miembro de su gran equipo de investigación y darme todas las herramientas necesarias para mejorar mis conocimientos técnicos. El compartir siete meses de trabajo junto a profesionales de renombre es una experiencia muy valiosa en mi crecimiento como ingeniero.

Al Dr. Thomas Koch quien me guió y apoyó durante todo el tiempo que duró mi estadía en la Universidad Tecnológica de Viena.

A mis colegas de trabajo en el "Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie", Wilma, Johannes, Robert, Carlos, Christina, Sandra y Sra. Fischer, gracias a todos Uds. por sus consejos.

Al Ing. Alejandro Fontana, por promover el programa de intercambio de estudiantes técnicos en Perú, IAESTE, y darme la oportunidad de desarrollar mis habilidades y conocimientos profesionales.

Al Ing. Wilson Silva por sus consejos y asesoría a lo largo de mi carrera universitaria.

A mis padres, quienes con su apoyo incondicional han sido el motor del logro de mis objetivos. Su ejemplo es una lección invaluable para mi crecimiento como persona. A mis hermanas, gracias por hacerme sonreír donde quiera que esté, su cariño es mi alimento para ser feliz.

A Andrea, su apoyo y paciencia son los pilares de mi desarrollo personal y profesional.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>PRÓLOGO</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>3</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
1.1 ANTECEDENTES .....	3
1.2 OBJETIVO .....	4
1.3 ALCANCES .....	4
1.4 LIMITACIONES .....	4
1.5 JUSTIFICACIÓN .....	5
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>7</b>
<b>GENERALIDADES SOBRE EL <math>\beta</math>-POLIPROPILENO</b> .....	<b>7</b>
2.1 HISTORIA DEL POLIPROPILENO .....	7
2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA .....	8
2.3 POLIPROPILENO ISOTÁCTICO .....	10
2.4 CRISTALINIDAD Y ESTEREO-REGULARIDAD .....	13
2.4.1 Morfología del Polipropileno Isotáctico en su forma $-\alpha$ .....	14
2.4.2 Morfología del Polipropileno Isotáctico en su forma $-\beta$ .....	16
<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>17</b>
<b>FRACTURA MECÁNICA EN POLÍMEROS</b> .....	<b>17</b>
3.1 FRACTURA MECÁNICA ELÁSTICA LINEAR .....	17
3.2 MÉTODO DE LA J – INTEGRAL .....	18
3.3 TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA .....	20
3.3.1 Condiciones del Trabajo Esencial de Fractura .....	21
3.3.2 Trabajo Plástico Específico .....	23

3.3.3	Efecto de diferentes parámetros en el método del Trabajo Esencial de Fractura.....	25
3.4	COMPARACIÓN ENTRE LA J-INTEGRAL Y EL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA.....	28
<b>CAPÍTULO IV.....</b>		<b>29</b>
<b>DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL MATERIAL EN EL ENSAYO.....</b>		<b>29</b>
4.1	DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO .....	29
4.2	MATERIAL DE ENSAYO.....	31
4.2.1	$\beta$ -Polipropileno Isotáctico.....	31
4.3	PRUEBAS EMPLEANDO EL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA.....	33
4.4	ENSAYO DE FRACTURA .....	36
4.4.1	Calorimetría de Exploración Diferenciada.....	42
4.4.2	Análisis de Difracción de Rayos X .....	45
4.4.3	Análisis de Microscopía Electrónica.....	46
<b>CAPÍTULO V.....</b>		<b>49</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>		<b>49</b>
5.1	MORFOLOGÍA DE LAS PROBETAS DE $\beta$ -POLIPROPILENO .....	49
5.2	COMPORTAMIENTO EN LA FRACTURA .....	55
5.2.1	Curvas obtenidas del Trabajo Esencial de Fractura para el $\beta$ -Polipropileno	56
5.3	INTRODUCCIÓN DEL ANÁLISIS DE LA ZONA PLÁSTICA .....	61
5.3.1	Análisis de la zona plástica del $\beta$ -Polipropileno.....	63
5.4	ANÁLISIS DEL MÉTODO DEL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA .....	68
5.5	ANÁLISIS FINAL.....	71
<b>CONCLUSIONES .....</b>		<b>75</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>		<b>77</b>
<b>ANEXOS .....</b>		<b>80</b>

## PRÓLOGO

El uso de polímeros en los últimos años ha adquirido una atracción interesante por parte de la industria del plástico debido a sus ventajosas propiedades mecánicas y aplicaciones versátiles en comparación a las características de los metales. El presente trabajo de investigación, utilizando el método del Trabajo Esencial de Fractura (EWF por sus siglas en inglés), ha sido empleado debido a la facilidad que ofrece para separar contribuciones de energía en dos diferentes términos: el trabajo esencial y no-esencial de fractura, siendo la técnica más adecuada para estudiar el comportamiento de las fracturas en polímeros de espesores delgados. Es relevante mencionar que fue Broberg quien sentó las bases de este estudio en 1968 y poco después fue desarrollado por Cotterell y Mai<sup>[1]</sup>.

El capítulo 1 muestra la introducción de la tesis dividida en cinco subcapítulos describiendo los antecedentes, objetivos, alcances, limitaciones y justificaciones del presente trabajo de investigación.

Además, en el capítulo 2 se mencionan las generalidades del material usado en este trabajo, desde su composición química hasta su morfología en sus diferentes fases.

El capítulo 3 describe las diferentes técnicas para experimentar fracturas mecánicas dando mayor énfasis al Trabajo Esencial de Fractura así como a los diferentes factores que alteran sus parámetros.

El capítulo 4 explica el desarrollo de las tres técnicas empleadas (Calorimetría de Exploración Diferenciada, Rayos X y Microscopía) estableciendo la metodología propuesta

para hallar las propiedades químico – mecánicas del material usado así como también el funcionamiento de las máquinas.

En el capítulo 5 los resultados y comparaciones son mostrados de acuerdo a las técnicas que se emplearon en las diferentes pruebas. También, se hizo un análisis detallado de la zona plástica en donde ocurre la fractura del material.

Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones generales de este trabajo de investigación de acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas realizadas.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 ANTECEDENTES

Fue en 1920 cuando se reconoció el alto peso molecular de los polímeros y sus respectivas estructuras de cadena creando una gran escepticismo entre los científicos de la época por aquel descubrimiento. En ese entonces, se conocían y se trabajaban con materiales tales como el polietileno de baja densidad, el poliestireno y el nylon que fueron utilizados principalmente en herramientas.

Sin embargo, después de que Ziegler y Natta ganaran el Premio Nóbel de Química en 1963 por el descubrimiento del Polipropileno, el interés por crear diferentes usos y aplicaciones llevó al mundo a una gran revolución plástica (reemplazando al metal) siendo usados principalmente en artefactos electrodomésticos, muebles e incluso en prendas de vestir.

El reto de la industria del plástico en el futuro encara un horizonte lleno de pruebas. Las Áreas de Investigación y Desarrollo de distintos laboratorios tratan de determinar diversas propiedades que otorguen al  $\beta$ -Polipropileno mejores características para disminuir su costo de producción pero al mismo tiempo para ofrecer mejores propiedades mecánicas con la finalidad de llegar a desplazar a los metales en la mayoría de sus aplicaciones. Es así que la introducción de una nueva metodología para medir el Trabajo de Fractura resulta fundamental para obtener datos más precisos.

## **1.2 OBJETIVO**

Establecer una metodología que permita obtener el mínimo espesor del  $\beta$ -Polipropileno usando el protocolo de pruebas - Trabajo Esencial de Fractura – estudiando el comportamiento de la fractura tanto para las probetas de láminas gruesas del material estudiado como para aquellas con espesores más delgados relacionando los parámetros del protocolo con el espesor.

El logro del presente objetivo permitirá emplear menor cantidad del material estudiado para poder realizar pruebas de fractura (ya que en la actualidad se emplea 1.0 mm de espesor de probeta) y así determinar las cargas máximas a las que puede estar sometido este material verificando parámetros mecánicos y químicos.

## **1.3 ALCANCES**

El presente trabajo de investigación está basado en determinar el mínimo espesor del  $\beta$ -Polipropileno mediante el protocolo de pruebas llamado Trabajo Esencial de Fractura estableciendo una metodología secuencial que ayude a su desarrollo. Por tal motivo, sólo se han evaluado los siguientes espesores: 1 mm, 0.5 mm, 0.3 mm, 0.2 mm y 0.1 mm.

Asimismo, se han introducido tres diferentes ensayos para verificar la composición del material así como su morfología para comprender su comportamiento ante las pruebas realizadas y establecer una relación entre el espesor y los parámetros del Trabajo Esencial de Fractura.

## **1.4 LIMITACIONES**

Así como el  $\beta$ -Polipropileno presenta una amplia versatilidad para adaptarse a cualquier uso, requiere también de una cuidadosa preparación al momento de hacer las pruebas en el laboratorio pues el uso constante de este material impedía lograr las mismas características



que se obtenían cuando se le evaluaba por primera vez influyendo en los cálculos de fractura mecánica.

La preparación de las diferentes probetas se realizaba en la máquina Collin P200 P estableciendo los espesores en un molde metálico. Sin embargo, al tratar de obtener 0.1 mm se observaba que era muy difícil llegar a esa medida ya que el material se contraía aumentando su volumen lo cual obligaba a pulirlo para disminuir el espesor llegando al tamaño deseado.

Al hacer los cortes manualmente en las muescas de las probetas no se obtenía un resultado homogéneo, lo cual originaba curvas muy variadas en los ensayos de tracción requiriendo mayor cantidad de material para la preparación de las probetas.

## **1.5 JUSTIFICACIÓN**

El presente trabajo de investigación se basa en el protocolo del Trabajo Esencial de Fractura que fue aprobado por la Sociedad Europea Integrada de Estructuras en el año 1993 usando el  $\beta$ -Polipropileno como material de prueba. Para poder definir las justificaciones que llevaron a la realización de este detallado análisis se han evaluado dos aspectos fundamentales: el técnico y el económico.

En el aspecto técnico, se debe mencionar que todos los trabajos se desarrollaron en la Universidad Tecnológica de Viena (TU Viena) que cuenta con una infraestructura de gran nivel lo que permite una exploración minuciosa de todos los procesos que se desarrollan. El ensayo de tracción, el de calorimetría y el de microscopía hechos en la TU Viena refuerzan los conocimientos adquiridos en la UNI motivando el aprendizaje a través de la experiencia. Asimismo, es necesario establecer una metodología en el ensayo de fractura que permita generar datos con una alta precisión.

En el aspecto económico, el desarrollo de probetas de espesor delgado permitirá a futuros investigadores usar láminas de  $\beta$ -Polipropileno incurriendo en un costo mucho menor al hacer diversos análisis. Así también, con el mismo presupuesto se podrán evaluar diferentes campos tales como la medicina, el rubro automotriz o la decoración que llevarán a contribuir la evolución del uso del  $\beta$ -Polipropileno.

## CAPÍTULO II

### GENERALIDADES SOBRE EL $\beta$ -POLIPROPILENO

#### 2.1 HISTORIA DEL POLIPROPILENO

Hace más de 80 años el alto peso molecular de los polímeros y su estructura de cadena fueron reconocidos por primera vez. Sin embargo, este descubrimiento causó diversas confrontaciones y descréditos por parte de muchos investigadores. En la década de los 30s, diferentes plásticos como el poli-estireno o nylon fueron considerados materiales adecuados para herramientas, pero si los comparamos con los estándares o normas actuales, estos no serían capaces de cumplir los requisitos mínimos necesarios para su fabricación.

Siguiendo el trabajo de Ziegler de Alemania, fue el profesor Natta de Italia quien encontró la alta cristalinidad y la estructura cristalina de los polímeros en marzo de 1954. Más aún, el profesor Natta desarrolló diferentes catalizadores que le permitieron producir diversos tipos de Polipropileno con altos pesos moleculares que difieren en sus propiedades. Al mismo tiempo Ziegler, trabajando para sí mismo, desarrolló la misma estructura. Esta fue la razón por la que, luego de años de discusión entre ambos, ganaron juntos el Premio Nóbel de Química en 1963.

La versatilidad del Polipropileno (habilidad para adaptarse a diversas aplicaciones y métodos de fabricación), considerando que posee una baja densidad y es más resistente que el polietileno, lo hace conveniente para su comercialización<sup>[2,3,4]</sup>.

Hay muchas aplicaciones donde el Polipropileno puede ser empleado:

- Empaque flexible
- Empaque rígido
- En la industria automotriz

En los últimos tiempos, la explotación comercial del Polipropileno es muy rápida teniendo en cuenta que Asia es el líder del consumo mundial de este material y también por su uso sanitario y su resistencia al calor<sup>[5]</sup>.

Para poder entender mejor al Polipropileno es necesario comprender su composición química.

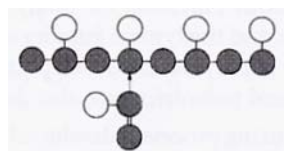
## 2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA

De acuerdo a Pasquini, Polipropileno (PP) es todo lo que puede ser obtenido polimerizando Propileno<sup>[6]</sup>. Una de sus principales características es la presencia de estereo-regularidad. Para explicar este punto, tres factores serán introducidos y podrán ser apreciados en las siguientes figuras para una mejor comprensión sobre el control de estereo arreglo del Polipropileno: Grado de ramificación (Fig. 2.1), secuencia metílica (Fig. 2.2) y orientación similar u opuesta (Fig. 2.3).

a. Grado de ramificación:



a. Lineal<sup>[6]</sup>



b. Ramificado<sup>[6]</sup>

**Fig. 2.1** Estos son adiciones de monómeros a la cadena de propileno, lineal (a) y ramificado (b), los átomos de hidrógeno son excluidos y los de carbono son señalados en color blanco

## b. Secuencia metálica

a. Cabeza a cola <sup>[6]</sup>b. Cola a cola <sup>[6]</sup>

**Fig. 2.2** Las inclusiones de propileno a la cadena de Polipropileno pueden ser también del tipo: cabeza a cola (a) y cola a cola (b)

## c. Orientación similar u opuesta

a. Orientación similar <sup>[6]</sup>b. Orientación opuesta <sup>[6]</sup>

**Fig. 2.3** Tomando en cuenta la orientación, estas inclusiones de propileno a la cadena de Polipropileno pueden ser: orientación similar (a) y orientación opuesta (b)

El resultado de unir las inclusiones de propileno tales como lineal, cabeza a cola y orientación similar conducen a la formación del Polipropileno isotáctico (como se muestra en la figura 2.4a) a quien su regularidad le permite cristalizar. La figura 2.4b ilustra al Polipropileno sindiotáctico el cual es una inserción de un monómero en orientación opuesta al monómero anterior y posee un diferente tipo de estéreo-regularidad que no es comercial

aún. El Polipropileno atáctico (Fig. 2.4c) proviene de la inconsistencia de los tres factores mencionados anteriormente.



a. Polipropileno isotáctico <sup>[6]</sup>



b. Polipropileno sindiotáctico <sup>[6]</sup>



c. Polipropileno atáctico <sup>[6]</sup>

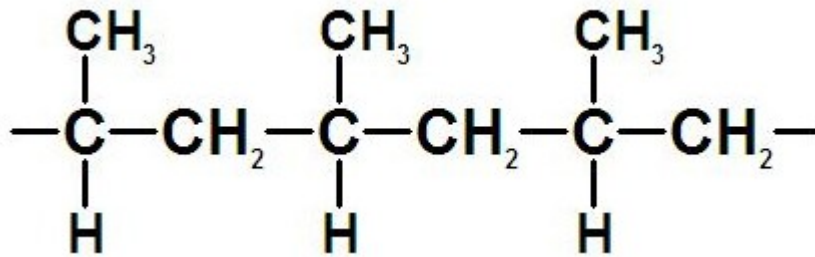
**Fig. 2.4** Esquemas del Polipropileno isotáctico (a), sindiotáctico (b) y atáctico (c)

### 2.3 POLIPROPILENO ISOTÁCTICO

El isomerismo del Polipropileno isotáctico es presentado (IPP por sus siglas que provienen del inglés) en la Fig. 2.5 donde la orientación de cada grupo metílico ( $\text{CH}_3$ ) relativa a los grupos metílicos de los monómeros cercanos tiene un fuerte efecto en la habilidad final del polímero para formar cristales, porque cada grupo metílico ocupa un espacio y restringe la cadena principal doblándose y debido al consistente grupo metílico de un lado, dichas moléculas tienden a enrollarse en forma elíptica (ver Fig. 2.6); estas hélices luego se

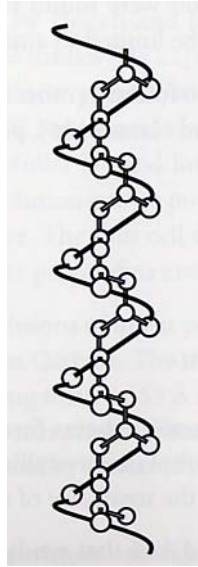
alínean una junto a otra para formar cristales dando un carácter más fuerte al polipropileno comercial<sup>[7]</sup>, el cual fue creado en un inicio adicionando catalizadores de cloruro de titanio ( $\text{TiCl}_3$ ) de Ziegler-Natta. Este cristaliza en tres diferentes formas cristalinas:

- $\alpha$  monoclinico (el más estable entre todos)
- $\beta$  hexagonal
- $\gamma$  ortorrómbico



**Fig. 2.5** Isomerismo del Polipropileno Isotáctico<sup>[8]</sup>

Adicionalmente, polimorfismo es la habilidad del material en estado sólido para existir en más de una estructura<sup>[9]</sup>. Natta y sus trabajadores, quienes sintetizaron el Polipropileno Isotáctico en 1954, lo describieron por su cristalinidad con una distancia repetida en el eje de cadena de 6.4 a 6.7 Å en una hélice de 3/1<sup>[10]</sup> pero difiere por su simetría en una unidad de célula, por su desorden estructural y por sus paquetes de inter-cadenas.



**Fig. 2.6** Hélice 3/1 del Polipropileno isotáctico <sup>[6]</sup>

En la actualidad, el desarrollo de catalizadores de metalloceno conduce a la aparición de nuevas tecnologías, las cuales establecen una mejor morfología a bajos costos. La más importante característica de los catalizadores de metalloceno consiste en proveer a los plásticos mejores propiedades de control para ser más homogéneo que los heterogéneos catalizadores de Ziegler y Natta <sup>[11]</sup>.

La temperatura de fusión del  $\alpha$ -Polipropileno es 165 °C con una alta resistencia térmica y eléctrica, que permiten su uso en hornos. Más aún, tiene una baja densidad (0.91 g/cm<sup>3</sup>) en comparación con otros polímeros que hace al Polipropileno Isotáctico un material más versátil que puede ser manufacturado por medio de todos los métodos termoplásticos de transformación.

En la Tabla 2.1, es posible observar las diferentes propiedades del Polipropileno Isotáctico de acuerdo a su forma cristalina ( $\alpha$  y  $\beta$ ) realizados a condiciones cuasi-estáticas.



**Tabla 2.1** Características de tensión cuasi-estáticas del  $\alpha$ - y  $\beta$ - Polipropileno (Condiciones de la prueba:  $v_d = 1$  mm/min) <sup>[12]</sup>

Propiedad	Unidad	$\alpha$ - iPP	$\beta$ - iPP
Módulo de Elasticidad ( $E$ )	MPa	2000,0	1800,0
Esfuerzo de fluencia ( $\sigma_y$ )	MPa	36,5	29,5
Elongación en fluencia ( $\varepsilon_y$ )	%	12,0	7,0
Tensión de cuello ( $\sigma_n$ )	MPa	27,5	28,0
Elongación de cuello ( $\varepsilon_n$ )	%	22,0	-
Esfuerzo máximo ( $\sigma_t$ )	MPa	39,5	44,0
Elongación a la rotura ( $\varepsilon_t$ )	%	420,0	480,0

## 2.4 CRISTALINIDAD Y ESTEREO-REGULARIDAD

El factor que gobierna la morfología resultante del Polipropileno es la capacidad de la cadena para formar cristales y el grado de cristalinidad es gobernado por la tacticidad (o estereo-regularidad) de la cadena, y la que se refiere a la consistencia de la ubicación del grupo metílico es la estereo-especificidad<sup>[6]</sup>.

El descubrimiento y producción de catalizadores de metalloceno varía el nivel de tacticidad, la estructura de la cadena y la cristalinidad del Polipropileno Isotáctico, que es un termoplástico rígido, en un Polipropileno atáctico que posee bajo modulo de elasticidad y carece de cristalinidad e integridad dimensional. La cristalización de la cadena de Polipropileno (isotáctico o sindiotáctico) puede resultar en un alto grado de cristalinidad en el rango de 40 % a 70 %.

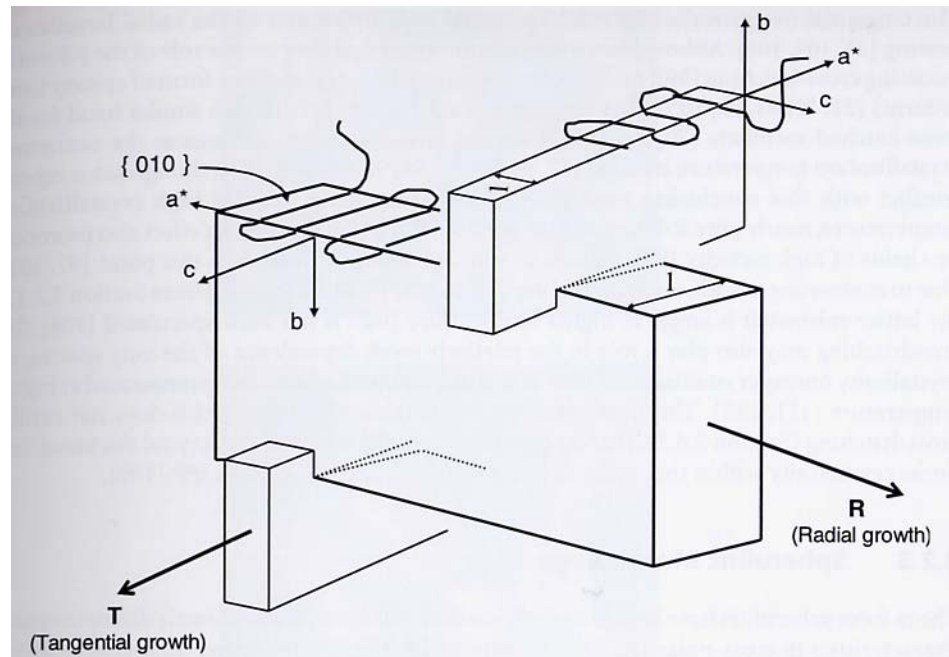
Inclusive, los parámetros del proceso (tales como condiciones del proceso de fusión, método de orientación, historia termal o adición de nucleantes y aditivos), el efecto de tacticidad, el peso molecular y la composición de mezclas son esenciales para comprender y proveer al polímero las propiedades requeridas<sup>[6]</sup>.

#### **2.4.1 Morfología del Polipropileno Isotáctico en su forma $-\alpha$**

Conocida como la más estable de las formas del Polipropileno, la forma  $-\alpha$  tiene una celda unitaria monoclinica con las siguientes dimensiones:  $a = 6.65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.50 \text{ \AA}$ , donde el eje  $c$  corresponde al eje de la cadena del polímero.

Natta originalmente anexó la celda unitaria monoclinica en un espacio de grupo al que llamó  $C2c$  (forma- $\alpha_1$ ). Esta asignación estructural ha sido asociada con la cristalización a un alto enfriamiento caracterizado por desórdenes estadísticos de orientaciones de cadena hacia arriba y abajo. Por otro lado, un grupo que permite el orden específico de las orientaciones de cadena hacia arriba y abajo ha sido asociado con la cristalización a bajo enfriamiento o alta temperatura de recocido llamado espacio del grupo  $P2_1/c$  (forma- $\alpha_2$ ). Estas características explicadas sugieren que el  $P2_1/c$  es ligeramente preferido termodinámicamente <sup>[10]</sup>. Es importante mencionar que a temperatura ambiente, el volumen de la celda unitaria tiende a incrementarse (decrece la densidad de la fase cristalina) con el incremento de la velocidad de enfriamiento y disminuyendo la tacticidad debido a la correspondiente frustración del paquete de la cadena.

Asimismo, la morfología de lamelas del Polipropileno Isotáctico ha sido usada para explicar la clasificación óptica de los esferulitos de la forma- $\alpha$ , indicando la fuerte unión entre las morfologías lamelar y esferulítica. Luego, exhibe una tendencia única para organizar las lamelas en un patrón llamado "cruzado" representado en la figura 2.7.



**Fig. 2.7** Esquema cruzado de la morfología lamelar del Polipropileno Isotáctico <sup>[6]</sup>

El patrón llamado “cruzado” puede también tener un rol en la relativa débil dependencia de los largos espacios en la cristalinidad durante la cristalización que llega a ser ligeramente más pronunciada a altas temperaturas.

Durante la cristalización, los largos espacios, el espesor de los cristales y la cristalinidad lineal dentro de un bloque permanecen relativamente constantes para la forma- $\alpha$  <sup>[6]</sup>.

Más aún, Norton y Keller han clasificado a los esferulitos de la forma- $\alpha$  como Tipo I, Tipo II y esferulitos combinados. El esferulito Tipo I es formado a bajas temperaturas ( $<138\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y contiene cantidades incrementales de las lamelas tangenciales y el Tipo II es formado a altas temperaturas ( $>138\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y es dominado por las lamelas radiales.

Adicionalmente, la temperatura de fusión del Polipropileno Isotáctico de la forma- $\alpha$  depende de la tacticidad y de su historia termal. La tecnología de los catalizadores de

metalloceno Ziegler-Natta puede ofrecer diferentes características de fusión y cristalinidad que dependen de la tendencia a producir varios tipos de defectos<sup>[6]</sup>.

#### **2.4.2 Morfología del Polipropileno Isotáctico en su forma- $\beta$**

La cristalinidad de la forma  $\beta$  es conocida por resultar en una estructura de celda unitaria hexagonal con una baja densidad, altas velocidades de cristalización sobre un rango de temperaturas de cristalización, aparentes bajas temperaturas de fusión y de meta-estabilidad con respecto a la forma- $\alpha$  bajo adecuadas condiciones de calentamiento y de deformación aplicada.

Detallados aspectos morfológicos han sido analizados y generalmente sugieren que la micro estructura de las lamelas de la forma- $\beta$  exhibe más similitudes a la convencional micro estructura de los homopolímeros semi-cristalinos que a la forma- $\alpha$  (esta última posee una única tendencia a la formación de lamelas “cruzadas”). Investigaciones relacionadas al tema muestran que la forma- $\beta$  también tiende a presentar un largo espacio y un alto grado de llenado de lamelas cuando se le compara con la forma- $\alpha$  a la misma temperatura de cristalización<sup>[6]</sup>.

La literatura ha sugerido dos tipos de formación de la forma- $\beta$ :  $\beta_{III}$  y  $\beta_{IV}$ ; siendo más relevante en la forma- $\alpha$ . La primera tiene un rango de formación debajo de los 142 °C y la última un rango entre los 126 °C y los 132 °C. El equilibrio del punto de fusión es estimado entre 170 °C y 200 °C. Asimismo, para bajos niveles de nucleantes- $\beta$  hay un incremento en la resistencia al impacto, dureza y tenacidad pero con una disminución en su rigidez relativa a la forma- $\alpha$ <sup>[6]</sup>.

## CAPÍTULO III

### FRACTURA MECÁNICA EN POLÍMEROS

#### 3.1 FRACTURA MECÁNICA ELÁSTICA LINEAR

La Fractura Mecánica Elástica Linear (FMEL) es actualmente aceptada por la caracterización de materiales poliméricos y sus compuestos. De acuerdo con la FMEL, la resistencia a la fractura puede ser representada por el factor de intensidad de tensión  $K$  y la velocidad de liberación de energía de deformación  $G$ . La primera está basada en las concentraciones de tensión alrededor de la punta de la fractura. La FMEL prescribe que cuando  $K$  alcanza un valor crítico, la falla puede ocurrir y el factor crítico de intensidad de tensión será:

$$K_c^2 = \sigma_y^2 a_c Y^2 \quad (1)$$

donde  $\sigma_y$  es la resistencia de fluencia,  $a_c$  es el tamaño crítico de la falla y  $Y$  es el factor geométrico de la muestra. Procesos experimentales para la determinación de  $K_c$  están estandarizados por la norma ASTM E399-83.

La velocidad de liberación de energía de deformación  $G$  es una medida de la energía requerida para extender una fractura por unidad de área. Para una muestra deformada en forma totalmente elástica, se puede definir como sigue:

$$G = -\frac{1}{t} \frac{dU}{da} \quad (2)$$

donde ' $t$ ' es el espesor de la muestra, ' $dU$ ' es la energía impresa y ' $da$ ' es la extensión de la fractura.

Así también, el valor crítico de  $G$ ,  $G_c$ , puede ser calculado de la siguiente manera:

- Para esfuerzo plano:

$$G_c = \frac{K_c^2}{E} \quad (3)$$

- Para deformación plana:

$$G_c = \frac{K_c^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (4)$$

donde  $E$  es el módulo de Young y  $\nu$  es la relación de Poisson.

Ambos  $G_c$  y  $K_c$  son constantes de material bajo condiciones de esfuerzo plano. Por esta razón, la siguiente ecuación debe ser completamente evaluada:

$$a, (W - a), t \geq 2.5 \left( \frac{K_c}{\sigma_y} \right)^2 \quad (5)$$

donde  $a$  es la profundidad de la muesca inducida en las muestras. Esta ecuación satisface los requerimientos de materiales tales como el poliestireno (PS) y como el polietileno de alta densidad (HDPE). Sin embargo, en algunos casos el uso del método Fractura Elástica Mecánica Linear es restringido ya que a altas velocidades y baja temperatura el esfuerzo de fluencia se incrementa o lleva a tamaños irreales como el caso de la Poliamida (PA) que con  $K_c = 8.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ,  $\sigma_y = 50 \text{ MPa}$  se obtiene como resultado  $t \geq 70\text{mm}$  y  $W \geq 140\text{mm}$ . Estos requerimientos no son fáciles de satisfacer en términos de las muestras o equipos de prueba.

### 3.2 MÉTODO DE LA J – INTEGRAL

De acuerdo a Rice y Cherepanov, la J-integral es un parámetro que caracteriza la fractura bajo condiciones de total plasticidad y elasto-plasticidad. Aunque la primera derivación de la J-integral fue hecha para problemas cuasi-estáticos sin energía cinética, el concepto puede ser extendido a problemas dinámicos incluyendo energía cinética<sup>[13]</sup>.

Rice definió la J-integral para un cuerpo bajo condiciones de fractura mediante la siguiente ecuación (6):

$$J = \int_{\Gamma} \left( W n_1 - T_i \frac{\partial u_i}{\partial x_1} \right) ds \quad (6)$$

donde:

W = densidad de energía bajo deformación elástica

T = vector de tracción

u = vector de desplazamiento

$\Gamma$  = contorno en sentido horario empezando en la superficie por debajo de la fractura y terminando en algún punto de la superficie por encima de la fractura<sup>[14]</sup>.

En 1968, Rice concluyó que la J-integral puede ser considerada como la diferencia de la energía potencial entre dos cuerpos idénticamente cargados con una ligera diferencia en las longitudes de la fractura como se muestra en la ecuación (7).

$$J = \frac{1}{B} \frac{dU}{d\alpha} \quad (7)$$

donde:

B = espesor del cuerpo

U = energía potencial total

$\alpha$  = longitud de la fractura

El análisis usando la J-integral es preferido cuando se emplean polímeros duros y de relativas composiciones. Técnicas experimentales tradicionales de la fractura mecánica elástica lineal no son aplicables debido a las restricciones de la geometría de la probeta para estos sistemas<sup>[15]</sup>. Otra desventaja de este método es el uso de una gran cantidad de probetas para obtener la curva de la J-integral.

Estas son las razones por la cual este trabajo está enfocado en el Trabajo Esencial de Fractura por su versatilidad y simplicidad usando materiales poliméricos.

### 3.3 TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA

El Trabajo Esencial de Fractura (EWF) es un método muy útil para analizar las propiedades de láminas de espesor delgado de materiales dúctiles cuando son sometidas a fractura. Fue Broberg <sup>[16]</sup> quien sentó las bases de este procedimiento y luego fue desarrollado por Cotterell, Reddel y sus colaboradores <sup>[17]</sup>.

El concepto del Trabajo Esencial de Fractura está basado en la suposición que para condiciones de esfuerzo plano, el trabajo total de fractura  $W_f$  es disipado en dos zonas las cuales envuelven dos diferentes procesos: la zona interna del proceso de fractura (ZIPF) y la zona externa de deformación plástica (ZEDP). La primera corresponde a la inestabilidad de la punta de la grieta, en otras palabras, es la región donde ocurre el proceso real de fractura y la última, a la tenacidad de los alrededores. Así, el trabajo total de fractura puede ser descrito en la siguiente ecuación:

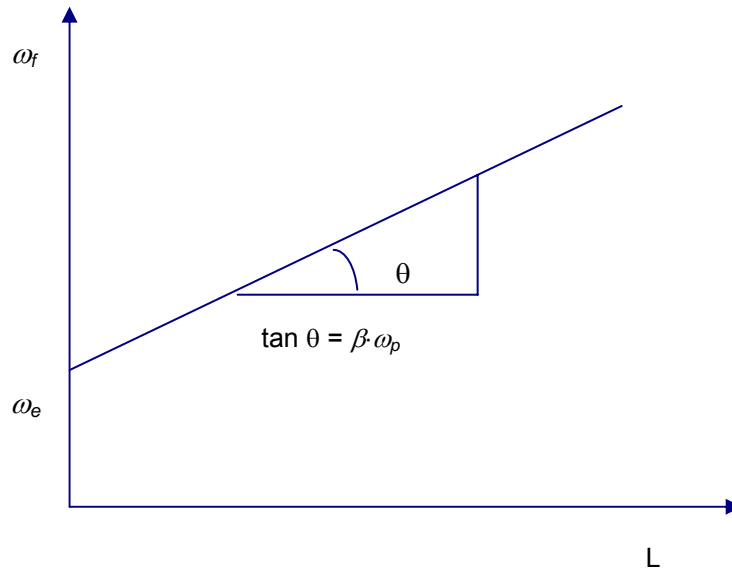
$$W_f = W_e + W_p = \omega_e \cdot L \cdot B + \omega_p \cdot \beta \cdot L^2 \cdot B \quad (8)$$

Donde  $W_e$  es el término de energía superficial y su valor numérico es proporcional al área del ligamento ( $LB$ ) donde  $L$ - es la longitud del ligamento y  $B$ - es el espesor de la probeta. El término  $\omega_e$  es el trabajo esencial específico de fractura (por unidad de área del ligamento), el cual es considerado una constante del material para un espesor determinado.  $W_p$  es el término relativo a la energía por volumen y su valor es proporcional al volumen de la zona fracturada. El término  $\omega_p$  es el trabajo no esencial específico de fractura y  $\beta$  es el factor de forma de la zona plástica <sup>[18]</sup>. Después de dividir la Ec. (8) entre el área del ligamento, el trabajo total específico de fractura ( $\omega_f$ ) es obtenido de la siguiente manera:

$$\omega_f = \omega_e + \beta \cdot \omega_p \cdot L \quad (9)$$



De acuerdo a la Ec. (9), el ploteo de  $\omega_f$  como función de  $L$  debería ser una relación lineal donde la intersección del eje Y y la pendiente serían  $\omega_e$  y  $\beta\omega_p$  respectivamente (esfuerzo plano) tal como se representa en la Fig. 3.1. Se debe mencionar que para deformación plana o la transición esfuerzo y deformación planos,  $\omega_f = f(L)$  es no lineal.



**Fig. 3.1** Representación esquemática del Trabajo Esencial de Fractura vs. Longitud del ligamento <sup>[19]</sup>

### 3.3.1 Condiciones del Trabajo Esencial de Fractura

Existen diversas condiciones que deben ser asumidas con el objetivo de aplicar el concepto del Trabajo Esencial de Fractura el cual es supervisado por el Protocolo de la Sociedad Europea Integrada de Estructuras <sup>[20,21]</sup>:

- (i) Existe similitud geométrica entre las probetas de diferente longitud de ligamento durante la propagación de la grieta (ver Fig. 3.2).
- (ii) La longitud del ligamento cede completamente antes del inicio de la propagación de la grieta.
- (iii) La fractura ocurre bajo condiciones de esfuerzo plano (ver prerequisites de linealidad en la siguiente página).

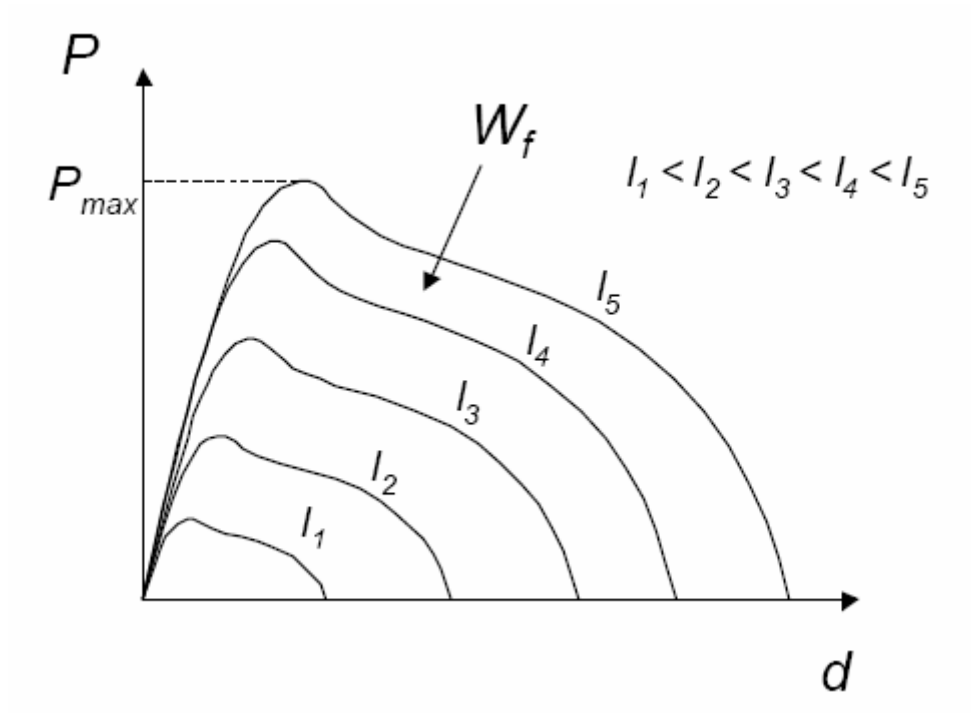


Fig. 3.2 Similitud geométrica entre probetas de diferente longitud de ligamento<sup>[1]</sup>

Para mantener la linealidad de  $\omega_f$  y  $L$  tal como se muestra en la Ec. (9), han sido sugeridos los siguientes prerequisites:

- (i)  $L \leq 2R_p$ : Para asegurar la completa fractura de la región del ligamento antes de la propagación de la grieta ( $R_p$  es el radio de la zona plástica en el extremo de la grieta).
- (ii)  $L \leq W/3$ : Para asegurar los efectos de borde (límites laterales) en la probeta ( $W$  es el ancho de la probeta).
- (iii)  $L \geq 3B - 5B$ : Para asegurar estado plano de esfuerzo.

Así, la longitud del ligamento  $L$  puede ser expresado como:

$$3B - 5B \leq L \leq \min(W/3; 2R_p) \quad (10)$$

donde  $2R_p$  puede ser descrito como:

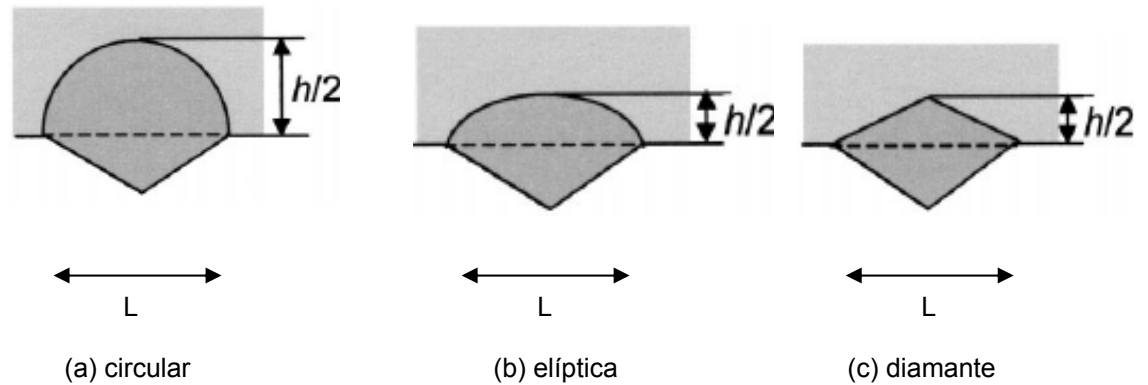
$$2R_p = \frac{E\omega_e}{\pi\sigma_y^2}; \text{ para una zona plástica circular} \quad (11)$$

$$2R_p = \frac{E\omega_e}{8\sigma_y^2}; \text{ para una zona plástica linear} \quad (12)$$

donde  $E$  es módulo de elasticidad (MPa) y  $\sigma_y$  es el esfuerzo de fluencia (MPa) del material.

### 3.3.2 Trabajo Plástico Específico

Para obtener  $\beta$ , el protocolo del Trabajo Esencial de Fractura recomienda tres diferentes posibilidades para identificar la forma de la zona plástica (circular, elíptica o diamante), descrita en la Fig. 3.3:



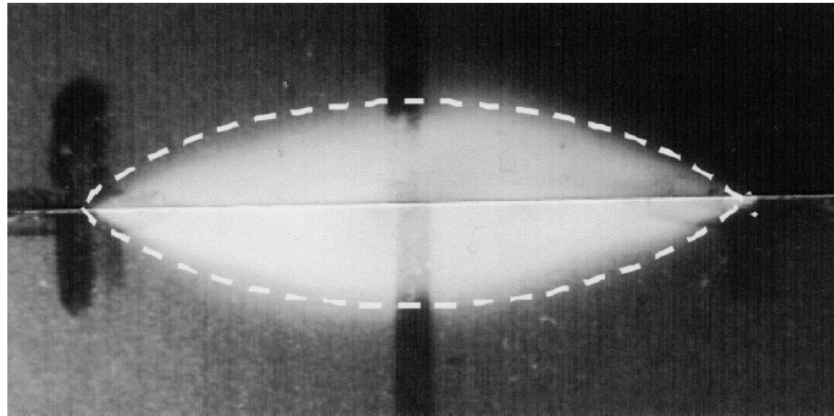
**Fig. 3.3** Representación esquemática de la zona plástica de acuerdo al protocolo ESIS: (a) circular, (b) elíptica, (c) diamante <sup>[22]</sup>

forma circular:  $\beta = \frac{\pi}{4} \quad (13)$

forma elíptica:  $\beta = \frac{\pi \cdot h}{4 \cdot L} \quad (14)$

forma diamante:  $\beta = \frac{h}{2 \cdot L} \quad (15)$

Sin embargo, ha sido sugerido en la literatura que esta zona es un intermedio entre la forma elíptica y diamante llamada “región en forma de ojo” como puede ser visto en la Figura 3.4.



**Fig. 3.4** Forma parabólica de la zona plástica<sup>[1]</sup>

Esta forma es descrita en la siguiente ecuación:

$$h = k \cdot \beta \cdot L \quad (16)$$

donde  $h$  es la altura de la zona plástica. De acuerdo al Protocolo de la Sociedad Europea Integrada de Estructuras (1993),  $k$  es una constante que puede tomar los siguientes valores:

$k = 1.27$             caso de forma de elipse

$k = 2$                 caso de forma de diamante

Y en el caso de la forma parabólica:

$k = 1.5$

La pendiente de la regresión lineal  $h$  vs.  $L$  determinará  $\beta$ , dividido entre 1.5.

### **3.3.3 Efecto de diferentes parámetros en el Método del Trabajo Esencial de Fractura**

El método de Trabajo Esencial de Fractura experimenta diversos resultados cuando es afectado bajo diferentes condiciones externas. Las más importantes serán enfatizadas en las siguientes líneas.

#### **EFECTO DE LA TEMPERATURA**

Muchos autores han enfocado sus estudios en la influencia de la temperatura en los resultados de las pruebas del Trabajo Esencial de Fractura. De acuerdo a Hashemi<sup>[23]</sup>, quien evaluó una probeta amorfa PEEK (poli éter – éter cetona) de un espesor de 0.125 mm y una temperatura de transición vítrea de 140 °C, concluyó que a pesar que el trabajo específico esencial de fractura ( $\omega_e$ ) decrece con el incremento de temperatura, ésta representa no más del 10% de caída debajo del valor de  $T_g$  (temperatura de transición vítrea). Se menciona también que el trabajo no esencial específico de fractura ( $\omega_p$ ) crece con el incremento de la temperatura pero cae significativamente en la  $T_g$ .

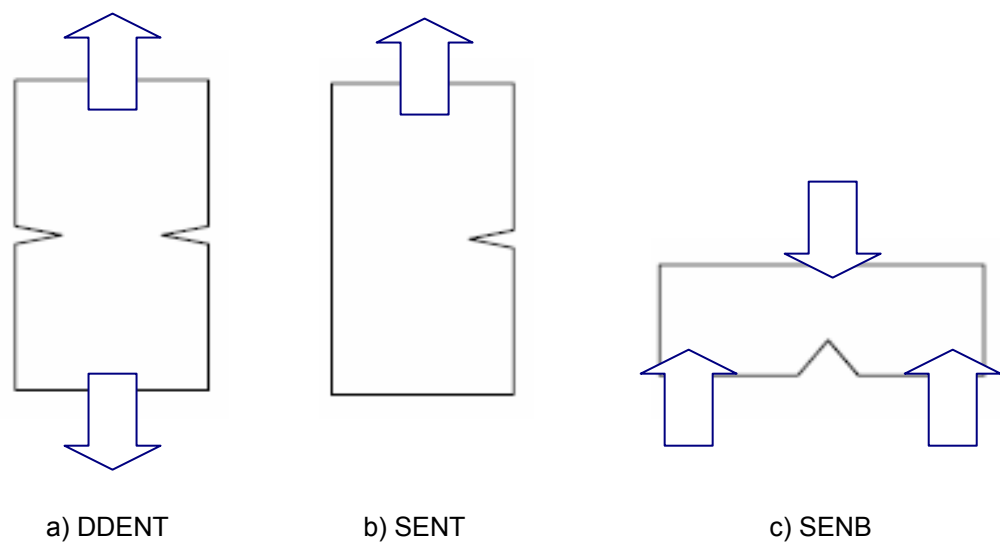
Además, el autor mencionado ha trabajado también con Politereftalato de polietileno (PET) y Naftalato de polietileno (PEN) mostrando tres regiones en donde hay una dependencia de  $\omega_e$  variando la temperatura, esta característica fue similar para ambos materiales. Se encontró también que en el rango de 23 °C y 80 °C,  $\omega_e$  es independiente de la temperatura. A su vez, incrementa su valor en el rango entre 80 °C y 120 °C y finalmente para valores mayores a 120 °C decrece su valor. En el mismo trabajo de investigación, para el Tereftalato polibutileno (PBT),  $\omega_e$  fue independiente de la temperatura en el rango entre 23 °C y 80 °C pero decreció su valor para temperaturas superiores a 80 °C. Asimismo, el valor de  $\beta \cdot \omega_p$  es dependiente de la temperatura para los tres materiales en mención<sup>[24]</sup>.

Adicionalmente, algunos experimentos en diferentes tipos de polipropileno comercial fueron llevados a cabo entre  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se encontró que  $\omega_e$  es sensible a la temperatura para homopolímeros del polipropileno comparado al bloque de copolímeros etileno propileno (EPBC). Para el primero,  $\omega_e$  incrementa rápidamente su valor con la temperatura hasta que el material empieza a perder su cohesión estructural alcanzando un máximo. El último tiene valores similares de  $\omega_e$  hasta la temperatura máxima del rango <sup>[25]</sup>.

### EFECTO DE LOS BORDES

Para evaluar los efectos de los bordes, algunas mediciones fueron hechas en el polietileno tereftalato glicol (PETG) encontrando que era conveniente hacer pequeñas perforaciones en los extremos de las grietas antes de emplear una cuchilla <sup>[26]</sup>.

Adicionalmente, los siguientes tipos de bordes han sido evaluados exitosamente mostrando que  $\omega_e$  y  $\beta \cdot \omega_p$  son independiente y dependiente de la geometría, respectivamente: DDENT mostrado en la Fig. 3.5a, SENT que se puede observar en la Fig. 3.5b y SENB en la Fig. 3.5c <sup>[27]</sup>.



**Fig. 3.5** Diferentes tipos de cortes: a) DDENT, b) SENT y c) SENB <sup>[27]</sup>

### **EFEECTO DE VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN**

El método del trabajo esencial de fractura ha sido realizado bajo condiciones cuasi-estáticas, de hasta 200 mm/min y se observó que no hubo influencia en los resultados debido a la velocidad de deformación. Sin embargo, cuando  $\omega_e$  y  $\beta \cdot \omega_p$  son evaluados en materiales como el polioximetileno, muestran una ligera variación en el rango de 0.002 mm/min y 2 mm/min. Además, materiales como el naftalato de polietileno (PEN) son realmente sensibles a las fracturas en el rango de 1 mm/min y 100 mm/min<sup>[28]</sup>.

Así también, los efectos de velocidad de deformación en los parámetros del EWF fueron evaluados por primera vez a una velocidad muy alta de hasta 1000 mm/min en materiales como el copoliéster. Se encontró que la velocidad de deformación afecta el trabajo esencial específico de fractura en dos mecanismos: fragiliza el material y presencia de calentamiento adiabático. El primero decrecerá la tenacidad cuando la velocidad de deformación se incrementa, el último experimenta un comportamiento opuesto<sup>[28]</sup>.

### **EFEECTO DE LA LONGITUD DEL LIGAMENTO**

En la literatura, científicos argentinos desarrollaron un trabajo de investigación encontrando los siguientes resultados: en teoría, se necesitan diversas probetas para mejorar la precisión de las pruebas del Trabajo Esencial de Fractura cubriendo el rango necesario de la longitud de ligamento. Sin embargo, probetas con pequeñas longitudes de ligamento son difíciles de preparar y medir. Una de las razones que estos investigadores mencionaron fue que la relativa incertidumbre en el trabajo de fractura ( $\omega_f$ ) es una función de la longitud del ligamento. En otras palabras, mientras más pequeño el ligamento, más grande es la incertidumbre en los valores que toma  $\omega_f$ , producido por pequeñas áreas de fractura en combinación con la falta de sensibilidad en los instrumentos para bajas energías<sup>[29]</sup>.

### 3.4 COMPARACIÓN ENTRE LA J-INTEGRAL Y EL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA

Diversos trabajos han sido realizados con el objetivo de encontrar una relación entre la J-Integral y el Trabajo Esencial de Fractura. De acuerdo con Mouzakis y Karger-Kocsis <sup>[15]</sup>, el trabajo esencial específico de fractura es un parámetro inherente de la tenacidad del material que fue comparado con el valor de la J-Integral crítica ( $J_c$ ) hallando una buena correlación. Es más, Mai y Cotterrell encontraron que el trabajo no esencial de fractura establece que  $\beta \cdot \omega_p = \frac{1}{4} dJ/da$  (para probetas DDENT), donde  $dJ/da$  es la pendiente de la curva J-R (a-longitud actual de la grieta) <sup>[30]</sup>.

Sin embargo, algunos problemas fueron discutidos por diversos autores al obtener una curva  $J - \Delta\alpha$  válida para un volumen del 20% de Kaolin (partículas usadas en aplicaciones de moldeo por inyección), que están relacionadas con patrones de propagación de la grieta (tamaño de la zona de proceso) en la superficie de la fractura de los extremos de las grietas usadas para las pruebas J. Por un lado, las probetas DDENT son pre-fracturadas con diferentes tamaños de grieta dando una exacta determinación a la zona del proceso. Por otro lado, el frente de la grieta durante la prueba J es no uniforme. Este es el problema más significativo al comparar el método de la J-Integral con el método de Trabajo Esencial de Fractura <sup>[31]</sup>.

Es importante notar que la fractura en el método del Trabajo Esencial de Fractura ocurre bajo condiciones de esfuerzo plano mientras que la J-Integral sucede bajo condiciones de esfuerzo/deformación planos. Sin embargo, pruebas recientes han experimentado fractura bajo deformación plana usando el método de la J-Integral <sup>[15]</sup>.



# **CAPÍTULO IV**

## **DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL MATERIAL EN EL ENSAYO**

### **4.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO**

A continuación se presenta el diagrama de flujo que muestra detalladamente la estructura básica de este trabajo de investigación. Como se verá más adelante, el material fue proveído por el Instituto de Polímeros de Brno la República Checa y se cortaron en espesores finos para luego pulirlos e introducirlos en la máquina de compresión COLLIN P200 P. Esta última determinará los espesores requeridos.

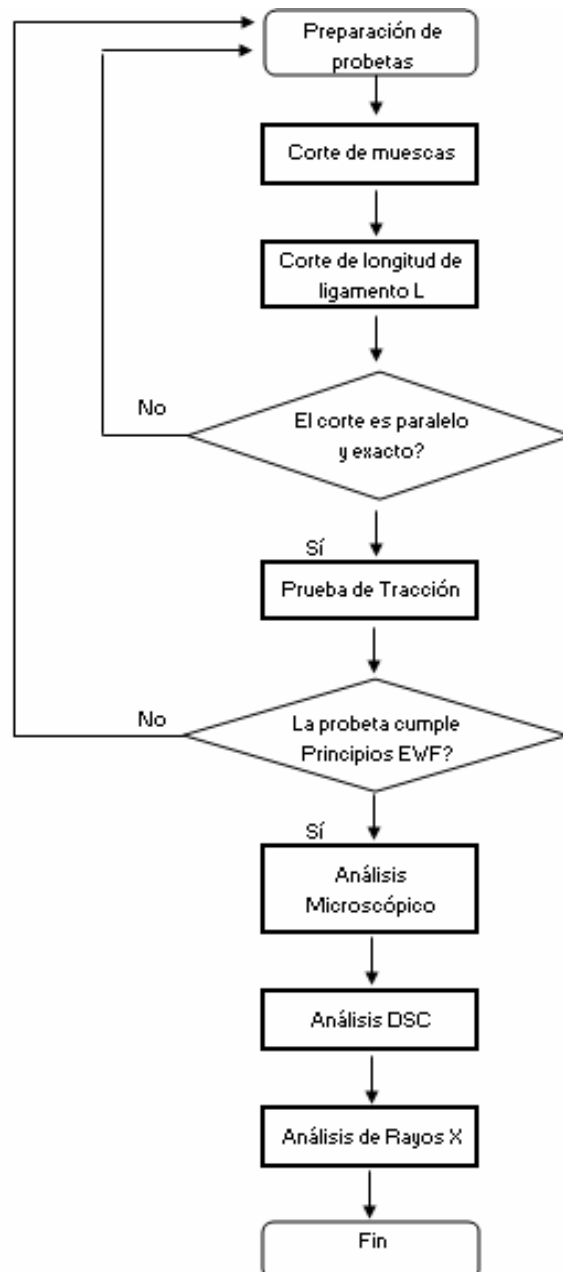
Una vez obtenida la muestra, se empleaba una guillotina cortapapel para conseguir lados rectos según el Protocolo de pruebas Trabajo Esencial de Fractura. Se cortaban muescas y se empleaba una cuchilla para obtener las longitudes de ligamento necesarias. Al ser este un proceso manual, se incurría en errores de precisión por lo que se analizaba visualmente, con la ayuda de un microscopio electrónico, si los cortes eran rectos y paralelos. De no serlo, se procedía a preparar una nueva probeta.

Al conseguir las probetas más adecuadas, se iniciaban las pruebas según el Trabajo Esencial de Fractura y aquellas probetas que no presentaban similitud entre ellas, eran desechadas del proceso.

Finalmente, mi aporte como Ingeniero consiste en proseguir con los análisis microscópicos, calorimetría diferencial de barrido y rayos X evaluando en cada uno de ellos la influencia del

espesor en el método del Trabajo Esencial de Fractura estableciendo una nueva metodología de medición.

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA NUEVA METODOLOGIA DE MEDICION



## 4.2 MATERIAL DE ENSAYO

### 4.2.1 $\beta$ -Polipropileno Isotáctico

El material usado en esta investigación fue el Polipropileno homopolímero isotáctico de grado comercial llamado Mosten 52412 con una nucleación de 0,03 % de contenido  $\beta$ , que fue proveído cordialmente por el Instituto de Polímeros de Brno de la República Checa. El nucleante  $\beta$ , NJ Star NU-100 fue suministrado por la compañía Rika International <sup>[19]</sup>.

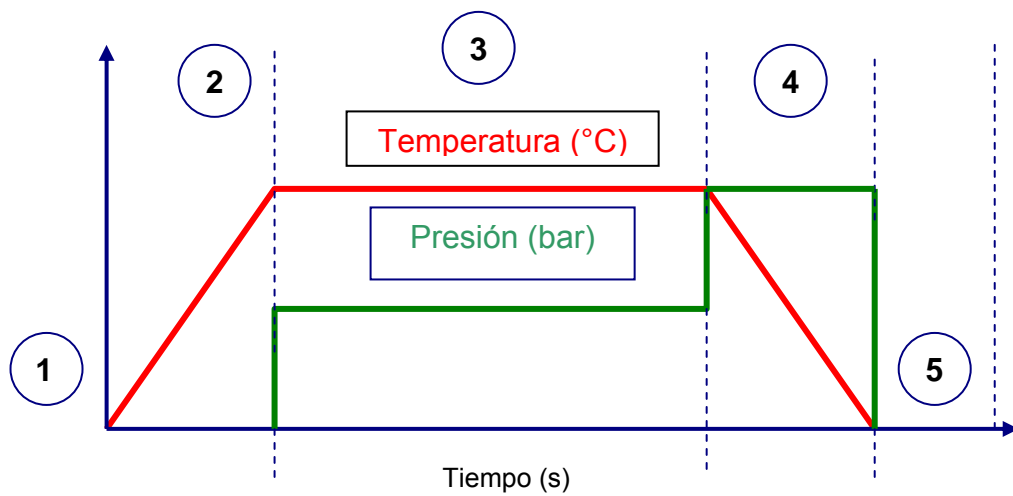
Inicialmente, los bloques de  $\beta$ -Polipropileno ( $\beta$ -PP) tuvieron las siguientes dimensiones: 90 x 20 x 5 mm<sup>3</sup>. Sin embargo, este experimento requería tamaños estándar: 90 x 30 mm<sup>2</sup> con diferentes espesores tales como 1 mm, 0.5 mm, 0.3 mm, 0.2 mm y 0.1 mm. Para evitar posibles efectos de orientación, los bloques originales fueron cortados con una sierra obteniendo espesores gruesos y luego usando una pulidora se conseguía un acabado más fino.

La máquina COLLIN P200 P <sup>[32]</sup> (Fig 4.1a) realizó el proceso de compresión con la finalidad de obtener tamaños estándar bajo condiciones de calentamiento y enfriamiento. La precisión para ajustar parámetros, particularmente aquellos concernientes a los espesores y temperaturas trabajan en combinación con un secuencia inteligente de control para asegurar una producción confiable de las probetas analizadas. Las fases experimentadas por esta máquina son representadas en la Fig. 4.1b y en la Tabla 4.1 para proveer un mejor entendimiento del proceso.



(a) Máquina COLLIN P2002, Universidad Tecnológica de Viena

- Fase 1: Parámetros Iniciales
- Fase 2: Calentamiento
- Fase 3: Compresión
- Fase 4: Enfriamiento
- Fase 5: Fin del proceso



(b) Diagrama que indica las diferentes fases de la máquina COLLIN P200 P

**Fig. 4.1** COLLIN P200 P, Universidad Tecnológica de Viena

**Tabla 4.1** Datos requeridos por la máquina COLLIN P200 P, condiciones para el  $\beta$ -Polipropileno

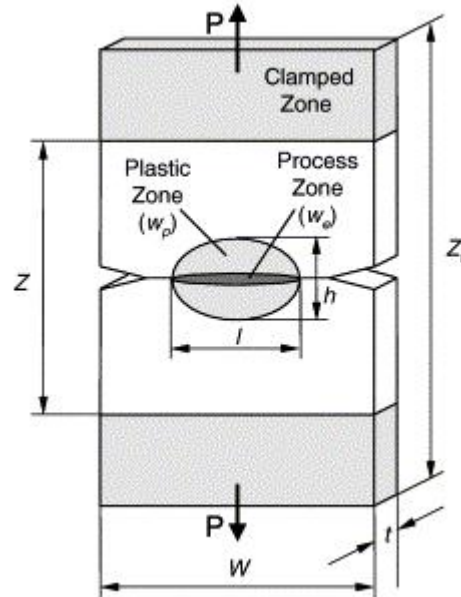
$\beta$ -Polipropileno	Fases				
	1	2	3	4	5
Temperatura (°C)	30	210	210	30	30
	30	210	210	30	30
Tiempo (min)	0	18	20	36	1
Presión (bar)	0	0	10	20	0
Velocidad de Enfriamiento (60/X °C/min)	0	6	0	12	0

Es importante notar que los parámetros iniciales (tales como la Temperatura y Presión) usados en esta prueba fueron establecidos después de diversos experimentos. La morfología final de la probeta confirmaba si los datos introducidos en la máquina fueron los correctos o no.

Finalmente, se usó una guillotina para cortar papel con objeto de conseguir los tamaños estándar indicados usando un corte fino y uniforme. Una evaluación visual de la calidad de los materiales primitivos (proveído por diferentes laboratorios) debe ser hecha antes de las pruebas y también la preparación de las probetas debe ser cuidadosamente controlada. Cuando el material se funde, determina zonas débiles especialmente en probetas con espesores considerables donde el Trabajo Esencial de Fractura a pesar de su versatilidad, determinaría cálculos errados.

### 4.3 PRUEBAS EMPLEANDO EL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA

Pruebas experimentales fueron desarrolladas por muchos investigadores concluyendo que los mejores resultados, usando el método del Trabajo Esencial de Fractura (EWF), se lograron con las probetas DDENT. Tal como se muestra en la Fig. 4.2, las probetas DDENT se prepararon por medio de una fresa produciendo muescas a los lados de las probetas, en su parte central, manteniendo un alineamiento adecuado. Finalmente, con la ayuda de una hoja de afeitar y de un microscopio, se definieron los cortes que se necesitaban para las pruebas.



**Fig. 4.2** Probeta DDENT usada para la aplicación del método del Trabajo Esencial de Fractura <sup>[33]</sup>

Previo al cálculo de las longitudes de ligamento teóricas, cinco probetas de  $\beta$ -Polipropileno fueron empleados para obtener el valor del Módulo de Young (E) y el esfuerzo de fluencia del material ( $\sigma_y$ ) en la máquina de tracción MTS Synergie 200. La temperatura ambiente del lugar y la velocidad de las abrazaderas fueron de 23 °C and 1 mm/min respectivamente.

Los resultados de la Synergie 200 para el  $\beta$ -PP son mostrados a continuación:

$$E = 1527 \text{ MPa}$$

$$\sigma_y = 25 \text{ MPa}$$

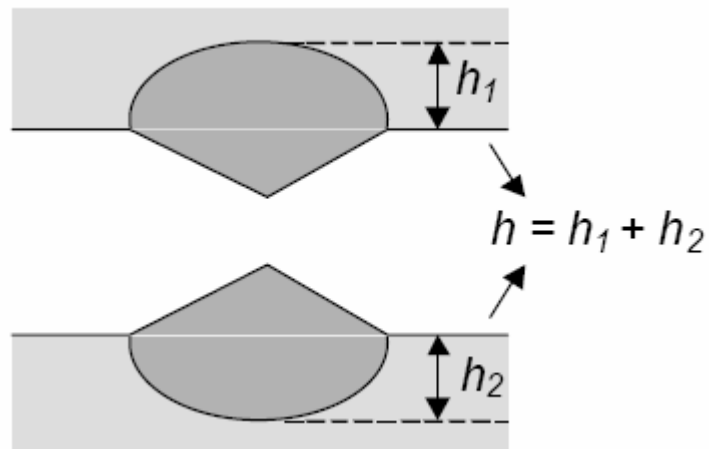
El siguiente cuadro muestra longitudes de ligamento para diferentes espesores del  $\beta$ -Polipropileno (Tabla 4.2). Los cálculos fueron realizados por medio de la información detallada líneas arriba y la Ec. (10).

**Tabla 4.2** Tabla patrón de comparación para el  $\beta$ -Polipropileno

$\beta$ -Polipropileno					
t (mm)	W/3	2rp (circ)	2rp(lin)	l mín teórica (mm)	l máx teórica (mm)
1	10	4,99	1,96	3-5	4,99
0,5	10	12,80	5,02	1,5-2,5	10,00
0,3	10	18,72	7,35	0,9-1,5	10,00
0,2	10	3,12	1,22	0,6-1,0	3,12
0,1	10	2,77	1,09	0,3-0,5	2,77

### CÁLCULO DEL FACTOR DE FORMA $\beta$

Para obtener  $\beta$ , la altura de la zona plástica ( $h$ ) fue medida para las diferentes probetas DDENT como se muestra en la Fig. 4.3.



**Fig. 4.3** Altura de la zona plástica <sup>[27]</sup>

La pendiente del ploteo  $h$  vs.  $L$  representa el factor de forma  $\beta$ .

De acuerdo al protocolo de la Sociedad Europea Integrada de Estructuras (ESIS), este resultado debe ser dividido entre 1.5 para poder obtener el valor correcto.

#### 4.4 ENSAYO DE FRACTURA

Siguiendo los parámetros dados en el protocolo ESIS, la máquina de tracción MTS Synergie 200 (Fig. 4.4) con 1 KN de carga, realizó las pruebas de Fractura <sup>[34]</sup>.

El software llamado TestWorks Testing creó una interfase entre la máquina y la computadora obteniendo datos precisos. Se analizaron 90 probetas en total.

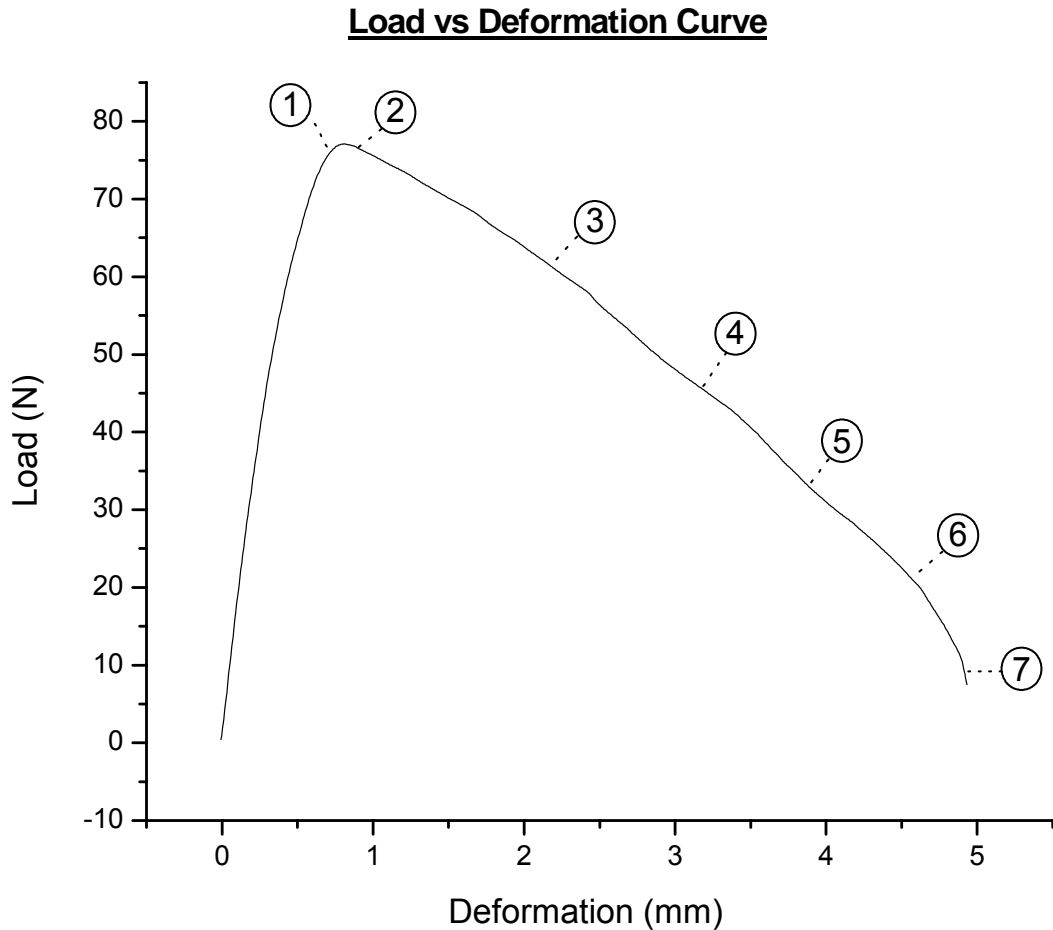
Para el proceso del Trabajo Esencial de Fractura, las abrazaderas tuvieron una velocidad constante ( $v = 1 \text{ mm/min}$ ) dentro de un ambiente en donde la temperatura fue en todo momento  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para prevenir el deslizamiento de la probeta, se emplearon pedazos de lija entre las caras de las abrazaderas y el material de prueba. Esto aseguraba que la gráfica ploteada sea más fina y detallada.



**Fig. 4.4** Máquina de tracción MTS Synergie 200, Universidad Tecnológica de Viena



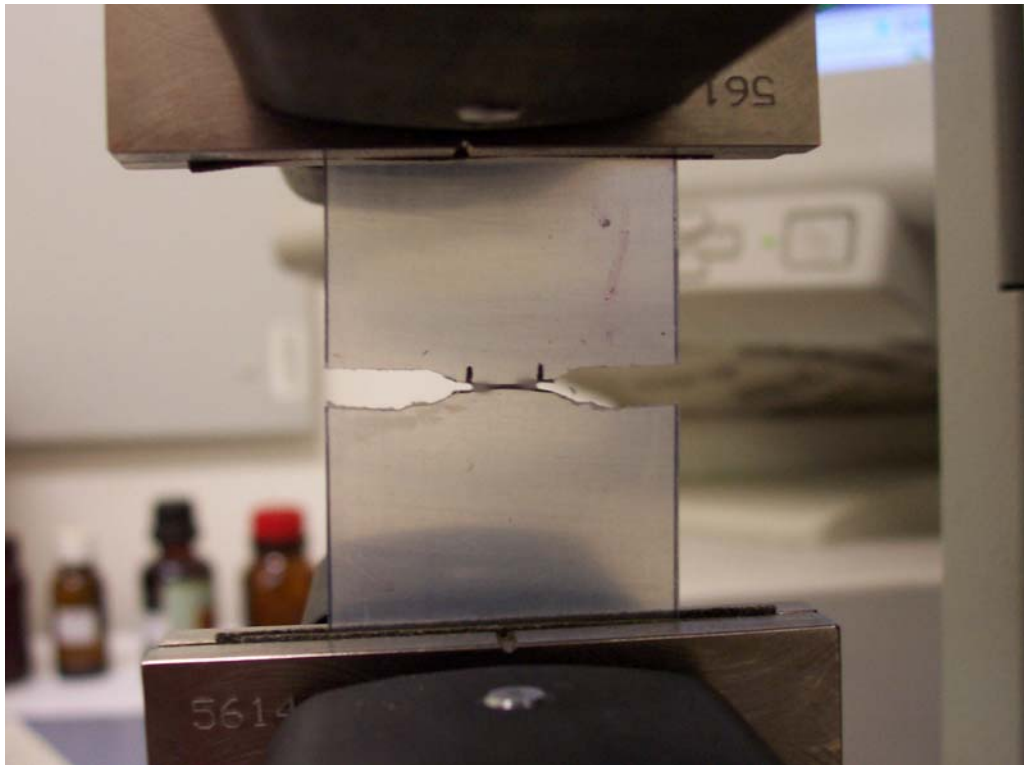
Al término del proceso, la curva Fuerza – Desplazamiento fue ploteada (un ejemplo se esquematiza en la Fig. 4.5). Es importante mencionar que el área total localizada bajo la curva representa el Trabajo Total de Fractura ( $W_f$ ).



**Fig. 4.5** Ejemplo de una curva carga - deformación para el  $\beta$ -Polipropileno,  $L = 7$  mm y  $t = 0.3$  mm

Las siguientes figuras (Fig. 4.6 hasta la Fig. 4.12 están relacionadas con la secuencia de la fractura respectivamente) representan la deformación del  $\beta$ -Polipropileno con las siguientes características,  $L = 7$  mm y  $t = 0.3$  mm, de acuerdo a la carga instantánea aplicada. Es posible observar el desarrollo y forma de la zona plástica.

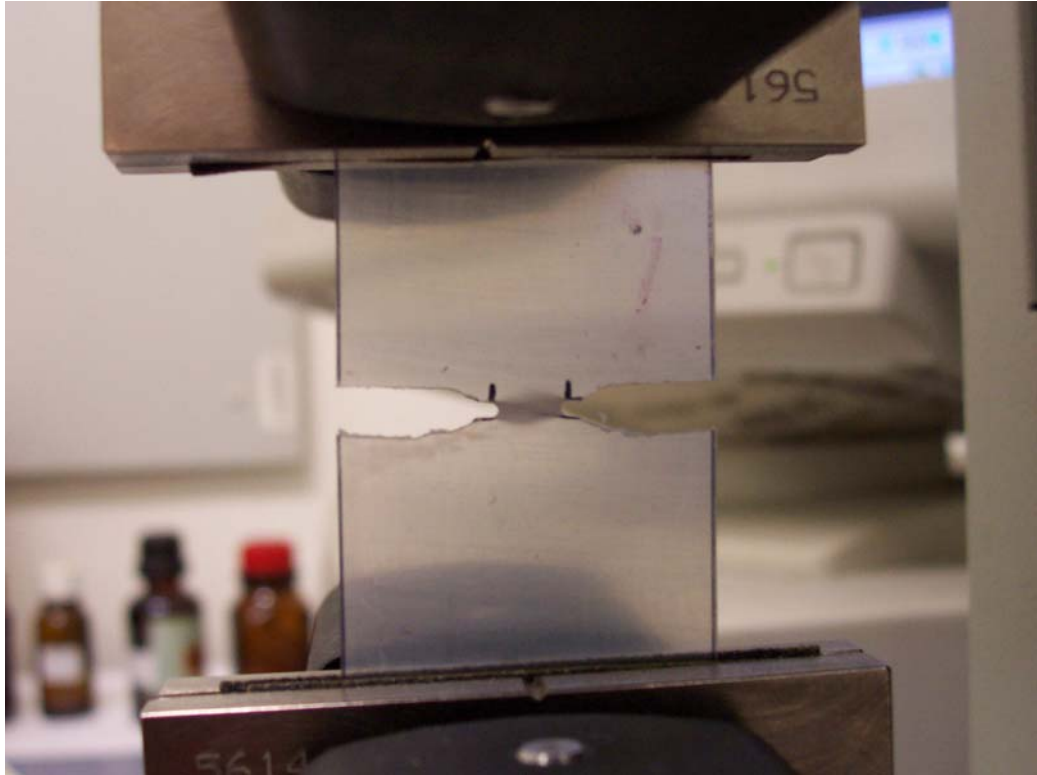
Una vez ploteado  $\omega_f$  vs.  $L$ ,  $\omega_e$  y  $\beta \omega_p$  son calculados para los diferentes espesores (Ec. 9).



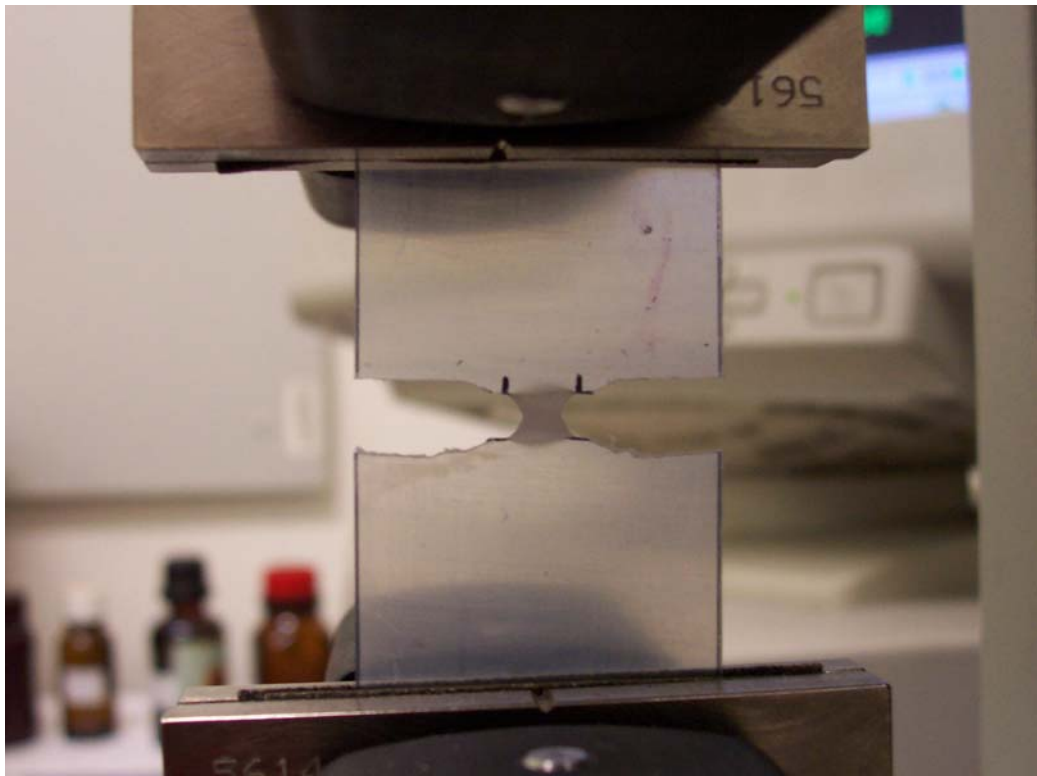
**Fig. 4.6** Carga máxima aplicada: 75.82 N, Deformación: 0.69 mm (1)



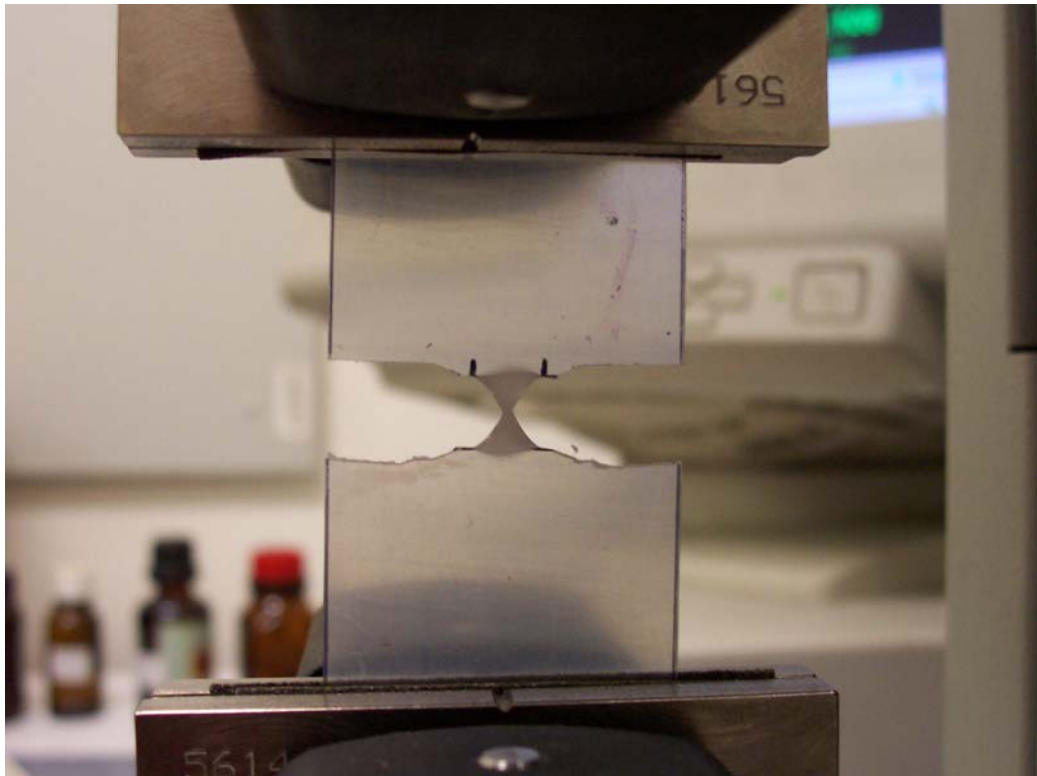
**Fig. 4.7** Carga aplicada: 76.49 N, Deformación: 0.90 mm (2)



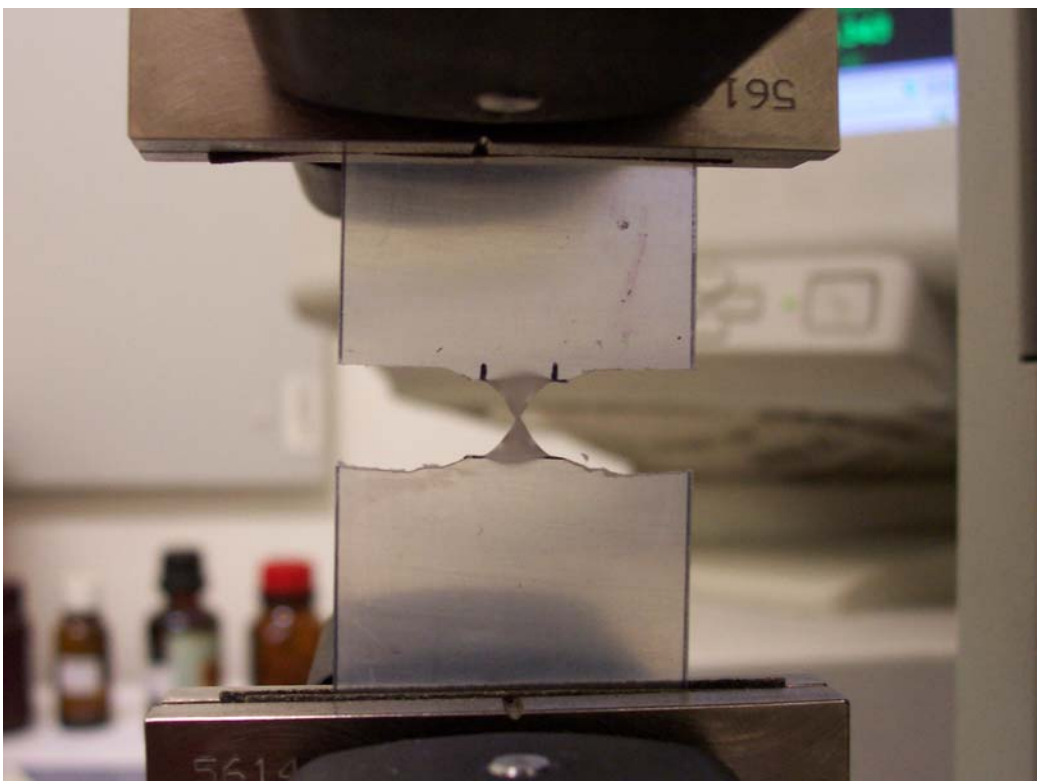
**Fig. 4.8** Carga aplicada: 61.6 N, Deformación 2.17 mm (3)



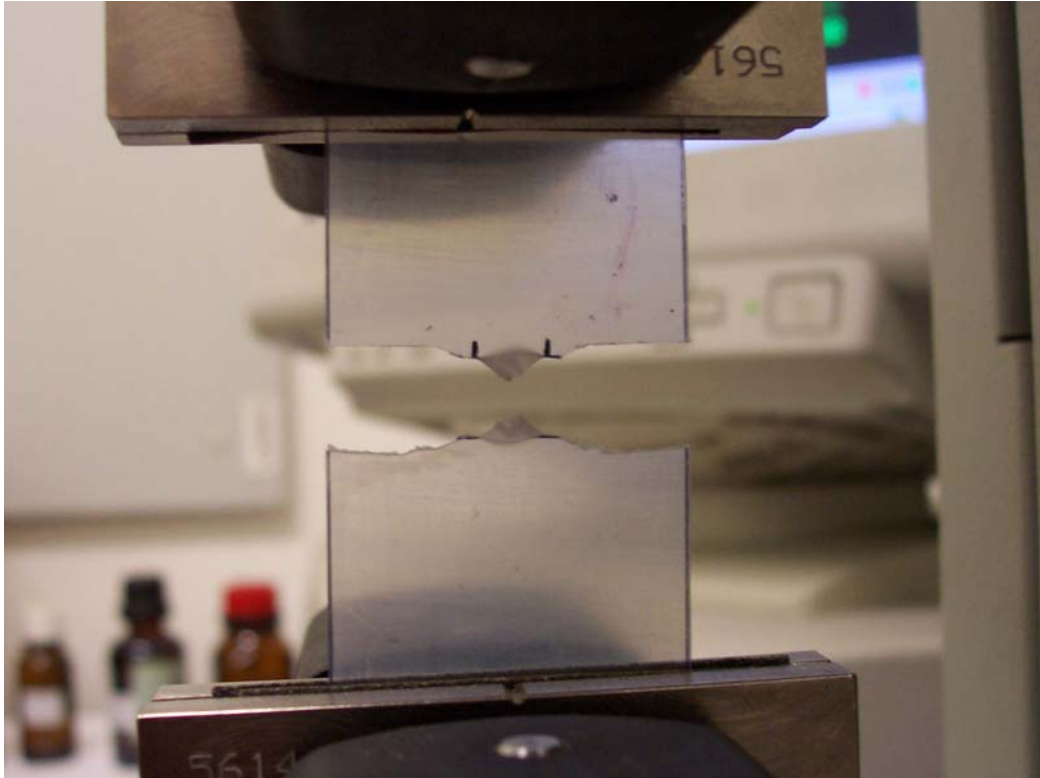
**Fig. 4.9** Carga aplicada: 45.83 N, Deformación 3.16 mm (4)



**Fig. 4.10** Carga aplicada: 33.12 N, Deformación 3.89 mm (5)



**Fig. 4.11** Carga aplicada: 21.08 N, Deformación 4.56 mm (6)



**Fig. 4.12** Fin del proceso (7)

El Protocolo de pruebas - Trabajo Esencial de Fractura - termina con las mediciones hechas para determinar el trabajo esencial y no esencial de fractura. Sin embargo, se realizaron tres pruebas adicionales para implementar una metodología de estudio que contribuya a la mejor comprensión y determinación de los parámetros otorgando resultados más confiables. Es así que se introducen los siguientes métodos: Calorimetría de Exploración Diferenciada, Análisis de Difracción de Rayos X y Microscopía, para evaluar los parámetros obtenidos del Protocolo Trabajo Esencial de Fractura.

El desarrollo de estas pruebas experimentales adicionales refleja el aporte de mi persona hacia el Protocolo en mención aplicando conceptos de Ciencia de Materiales, Termodinámica, Mecánica de Fluidos y Resistencia de Materiales.

#### **4.4.1 Calorimetría de Exploración Diferenciada**

La calorimetría de exploración diferenciada (Differential Scanning Calorimetry o DSC) es una medida de la diferencia del flujo de calor entre una muestra de la probeta y otra llamada muestra de referencia mientras están sujetas a un programa de control de temperatura <sup>[35]</sup> que está regido por las normas ASTM D3417, D3418.

El flujo de calor es un parámetro diferencial que es proporcional a la diferencia de temperaturas entre la muestra del polímero (introducido en un porta objeto de aluminio) y la referencia (ver Fig. 4.13). Ambas se mantienen a la misma temperatura a lo largo del experimento. Generalmente, la temperatura del programa para el análisis DSC es definido tal que la temperatura de la muestra se incrementa linealmente en función del tiempo.

Cuando la muestra entra en una fase de transición como de sólido a líquido o en el proceso inverso, el calor es absorbido (proceso endotérmico) o emitido (proceso exotérmico) sin el correspondiente cambio en la temperatura de la muestra.

Incluso, el flujo de calor medido muestra un pico en la curva <sup>[36,37,38]</sup>. Una característica de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es que la señal medida es proporcional al flujo de calor y no al calor como en el caso de los calorímetros.

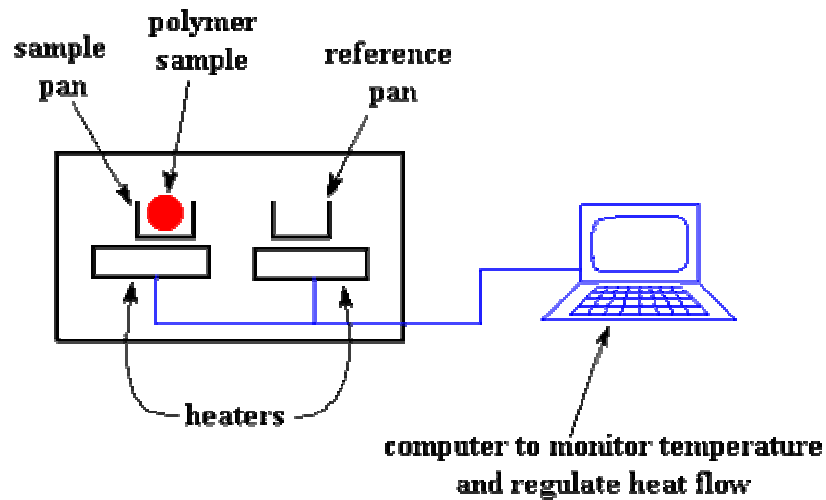


Fig. 4.13 Configuración básica de las pruebas DSC <sup>[39]</sup>

Es importante mencionar que el DSC es mayormente usado por especialistas en polímeros determinando la temperatura de fusión del material, la temperatura de transición vítrea, el grado de cristalinidad o calor de fusión <sup>[40]</sup>. Es una excelente técnica para investigar la falla de polímeros debido a que se requiere sólo una pequeña muestra del material, su habilidad para revelar la historia termal del polímero, y su habilidad para medir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que es sensible al recocido y al envejecimiento <sup>[41]</sup>.

Se sabe bien que la primera prueba realizada usando la técnica del DSC fue relacionada con la historia térmica del polímero como por ejemplo, la morfología desarrollada durante el moldeo por compresión. Por lo tanto, es importante comparar resultados con otras exploraciones de la muestra.

### PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

El método de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) usa muestras en el rango de 5-10 mg. Las probetas con espesores de 0.1 mm y 0.2 mm fueron cortadas en pequeños rectángulos (1.0 mm x 5.0 mm), se colocaron en un porta objeto de



aluminio y fueron cubiertas con su respectivas tapas usando una herramienta a presión.

Las probetas con espesores de 0.5 mm y 1.0 mm fueron cortadas en pequeñas capas de 200  $\mu\text{m}$  usando la máquina Microtome <sup>[42]</sup>. Luego, son colocadas en el porta objeto 3 capas por cada espesor, cubiertas con su tapa y presionadas adecuadamente con una llave Allen para asegurar un mejor contacto que permita una mejor transferencia de calor.

Finalmente, éstas son introducidas en la máquina DSC para analizar el comportamiento térmico de las muestras.

En la Universidad Tecnológica de Viena, el DSC estaba conectado al sistema de refrigeración DSC TA Instruments (ver Fig. 4.14) y controlado por el software Universal Analysis 2000. Se utilizó una purga de nitrógeno con un flujo de 50 mL/min que fue empleada a lo largo de todos los experimentos.



**Fig. 4.14** Máquina DSC usada en este proyecto, Universidad Tecnológica de Viena



#### 4.4.2 Análisis de Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (Wide-Angle X-Ray o WAXD) es una técnica usualmente empleada para determinar la estructura cristalina de los polímeros. Durante los experimentos, sólo los cristales difractan, los cuales son paralelos a la capa de la superficie. El patrón de difracción permite determinar la composición química o de fase de la capa <sup>[43]</sup>.

La cantidad de fase- $\beta$ , en las muestras de  $\beta$ -Polipropileno, fue determinada usando la ecuación (17) propuesta por Turner-Jones. Esta fórmula es caracterizada por el máximo valor de la fase- $\beta$  y tres picos de la fase- $\alpha$ .

$$k = \frac{H_{\beta}}{H_{\beta} + H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3}} \quad (17)$$

donde  $k$  es el ratio empírico de la fase- $\beta$ ,  $H_{\beta}$  es la altura del pico  $\beta$  más sobresaliente,  $H_{\alpha_1}$ ,  $H_{\alpha_2}$  y  $H_{\alpha_3}$  son las alturas de los tres picos  $\alpha$  que pueden ser vistos en la Figura 4.15 así como una curva ejemplo en la Fig. 4.16.

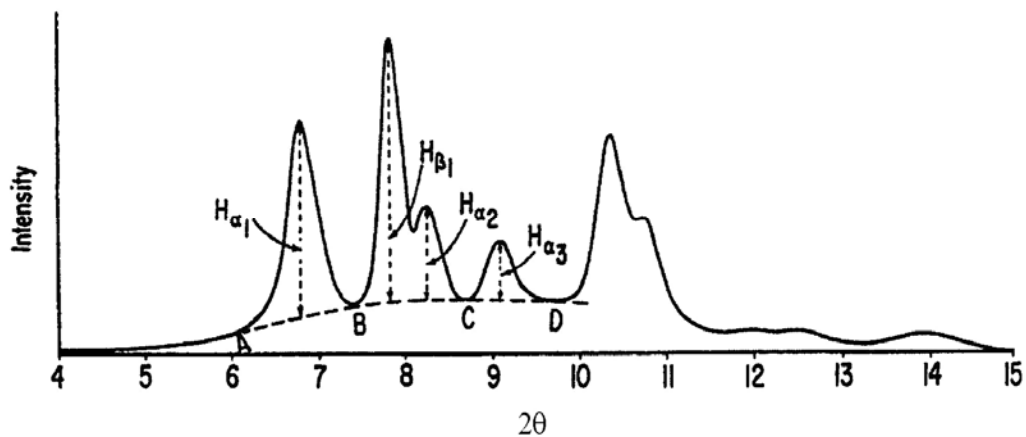
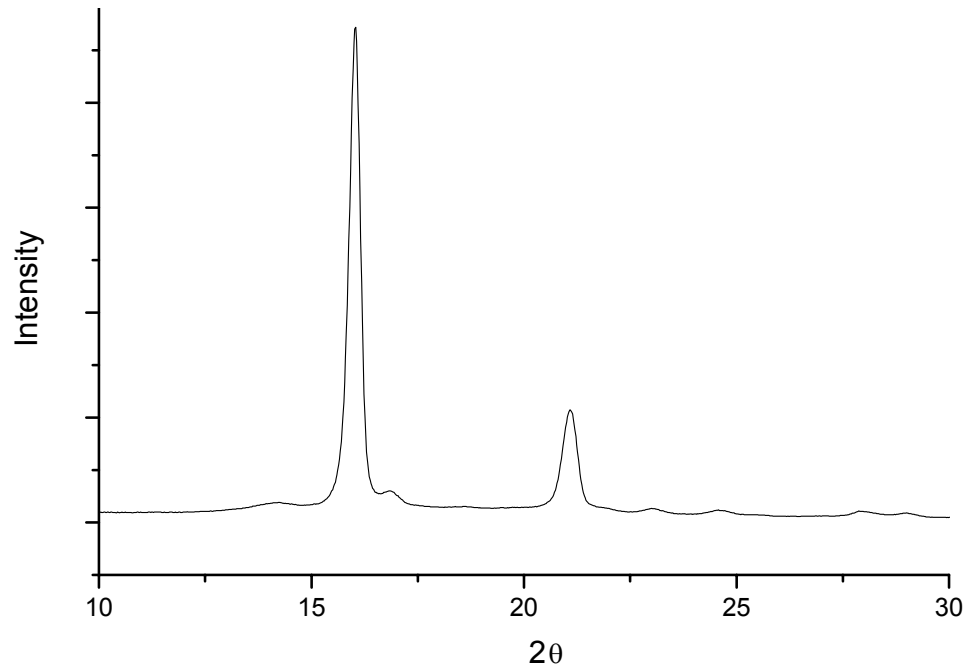


Fig. 4.15 Difracción de Rayos X mostrando una combinación de las formas cristalinas  $\alpha$  y  $\beta$  <sup>[1]</sup>



**Fig. 4.16** Curva obtenida mediante el estudio de difracción de rayos X para el  $\beta$ -Polipropileno

#### **4.4.3 Análisis de Microscopía Electrónica**

Un micrótopo y un microscopio electrónico fueron utilizados en el presente proyecto para verificar la morfología interna del  $\beta$ -Polipropileno revisando y comparando los tamaños de los esferulitos.

Al inicio, las muestras eran cortadas en pequeños rectángulos de 5 mm x 5 mm con una hoja de afeitar y luego colocadas en el micrótopo, el cual es un instrumento mecánico usado para cortar probetas en muy finas capas para usarlo en los análisis microscópicos, donde las cuchillas de vidrio serán empleadas para obtener una capa ultra delgada de 200  $\mu\text{m}$ . Esta última, será colocada en el porta objeto para su respectivo examen.

Las Figuras 4.17 y 4.18, muestran fotografías del micrótopo y del microscopio electrónico respectivamente en donde se hicieron los experimentos y son propiedad de la Universidad Tecnológica de Viena.



**Fig. 4.17** Micrótopo HM360, Universidad Tecnológica de Viena

Este instrumento posee una extraordinaria característica ergonómica para operaciones cómodas mientras se hacen los cortes con precisión.



**Fig. 4.18** Microscopio Axiolab Pol, Universidad Tecnológica de Viena

# **CAPÍTULO V**

## **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

Después de diversas pruebas, los resultados y discusiones se presentan en este capítulo. No sólo la morfología de las muestras serán evaluadas sino también, el comportamiento en la fractura, la zona plástica y se hará un final análisis que envuelve los parámetros del Trabajo Esencial de Fractura con el espesor de las probetas.

### **5.1 MORFOLOGÍA DE LAS PROBETAS DE $\beta$ -POLIPROPILENO**

En este punto, dos diferentes pruebas son experimentadas para verificar la morfología de las muestras preparadas: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis de Difracción de Rayos X (WAXD).

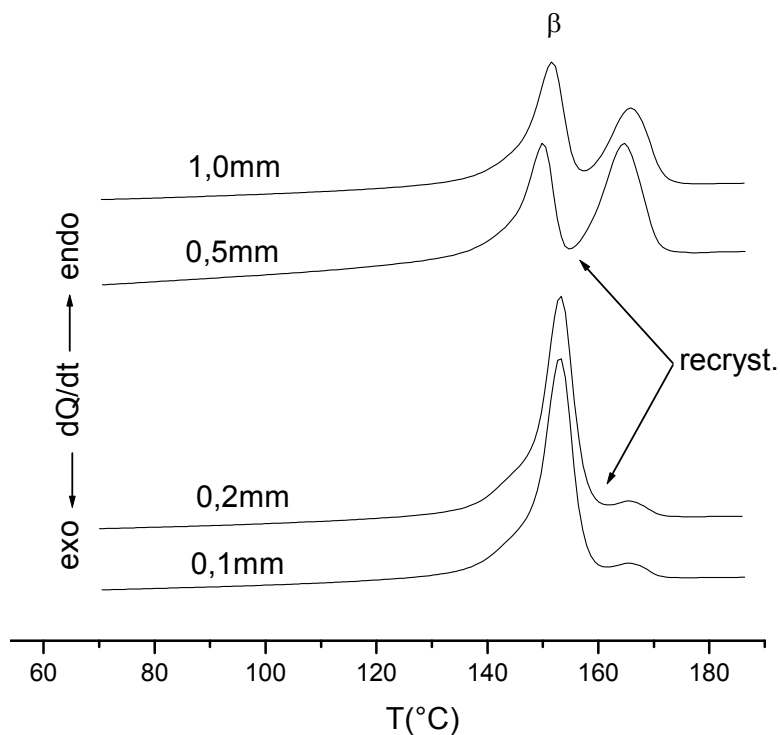
#### **CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO**

El método de Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry -DSC) fue usado para analizar el comportamiento en los cambios de fase y la recristalización de las muestras. Los experimentos fueron realizados en un rango de temperaturas entre 20 °C y 180 °C. En los siguientes diagramas correspondientes al  $\beta$ -Polipropileno se pueden observar diferentes características, las cuales serán explicadas por separado para clarificar las representaciones obtenidas.

El diagrama de la Figura 5.1 ilustra los resultados que se consiguieron al haber hecho mediciones en la máquina DSC donde los espesores de las muestras fueron siempre 200  $\mu\text{m}$ . El primer pico muestra el comportamiento en la fusión de la fase  $\beta$ , la cual es seguida

por una caída en la curva que describe la recristalización del material. Inclusive, es evidente el diferente comportamiento para las probetas con espesor delgado y grueso. Una posible razón para ello es el mayor contenido de la fase  $\beta$ , la cual está presente en ambos tipos de probetas y realza la altura del pico.

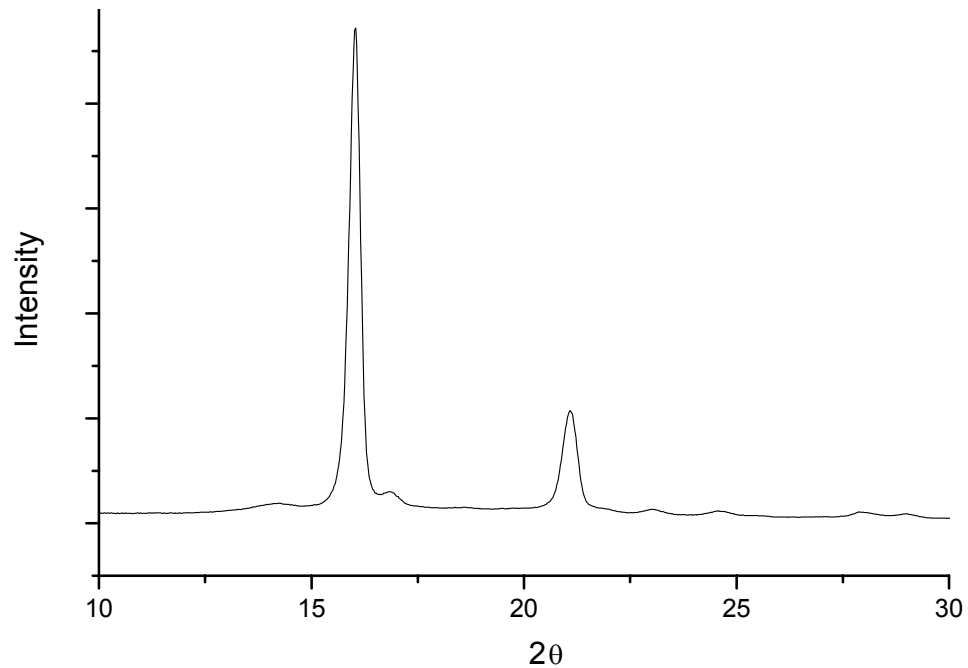
Adicionalmente, la probeta con un espesor de 0.5 mm presenta una diferente característica a la de 1 mm. El segundo pico de la primera puede ser debido a la poca estabilidad de la fase  $\beta$  tendiendo así a recristalizar con mayor facilidad que la segunda. La explicación para este fenómeno es la siguiente: probetas con espesores delgados tienen menor resistencia al flujo de calor que los de espesores gruesos, debido a la mayor cantidad de material de los mismos.



**Fig. 5.1** Curvas DSC del  $\beta$ -Polipropileno para diferentes espesores de las probetas, las muestras fueron siempre 200  $\mu\text{m}$

## DIFRACCION DE RAYOS X

La siguiente figura permite observar el perfil de difracción de la fase  $\beta$  (Fig. 5.2) que se puede apreciar en casi todas las muestras analizadas, y que fue hecha mediante el estudio de Difracción de rayos X (WAXD).

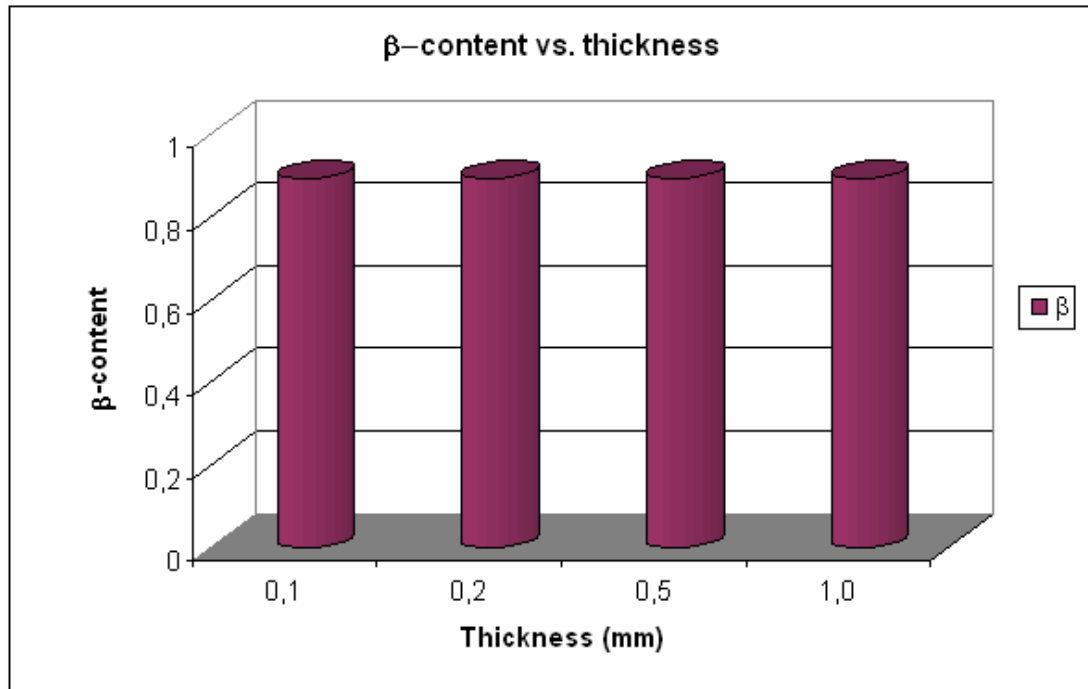


**Fig. 5.2** Curva obtenida mediante el estudio de difracción de rayos X para el  $\beta$ -Polipropileno

Por medio de la Ec. (17), la cantidad de fase  $\beta$  fue calculada. El pico más alto ( $16^\circ$ ) y tres picos ecuatoriales de la fase  $\alpha$  ( $14^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $19^\circ$ ) pueden ser observados. Al emplear la ecuación mencionada, se obtiene 0.90 como ratio de la fase  $\beta$ . Este alto valor refleja una eficiente nucleación y también una óptima velocidad de enfriamiento de las probetas analizadas. Esta última gobierna la cantidad de fase  $\beta$  y es importante mencionar que ambas son indirectamente proporcionales.

El siguiente diagrama (Fig. 5.3) se compara el contenido de la fase  $\beta$  vs. diferentes espesores. Se observa que estos últimos no dependen del primero por lo que las

diferencias en el comportamiento durante el cambio de fase son debidas a la poca estabilidad de la fase  $\beta$  en las probetas delgadas.

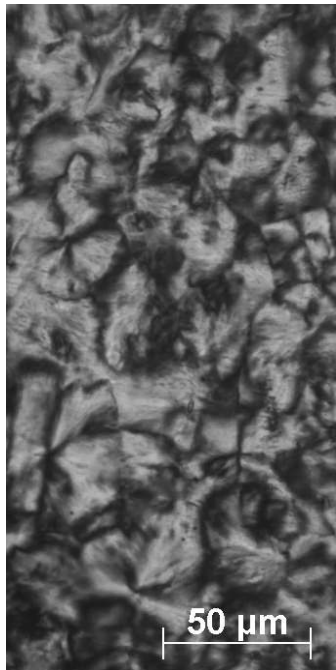


**Fig. 5.3** Contenido de la fase  $\beta$  vs. espesor,  $\beta$ -Polipropileno

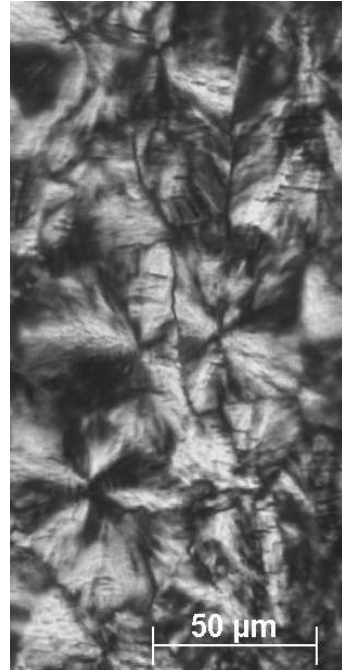
### ANÁLISIS EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO

Todas las probetas fueron observadas (Fig. 5.4) con un microscopio de luz polarizada para poder identificar las diversas morfologías esferulíticas. Cinco diferentes espesores fueron analizados:

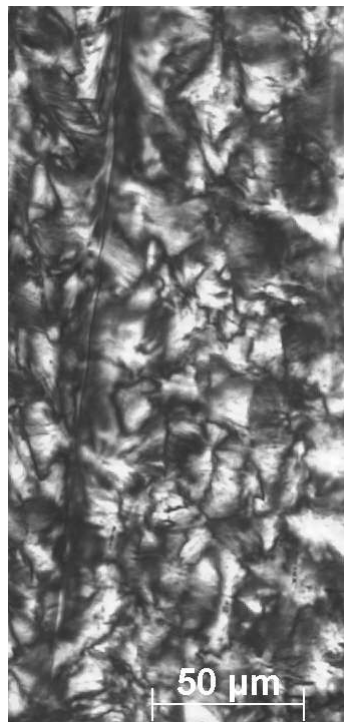




(a) 0,1 mm



(b) 0,2 mm



(c) 0,3 mm



(d) 0,5 mm



(e) 1mm

**Fig. 5.4** Morfología esferulítica para diferentes espesores del  $\beta$ -Polipropileno: (a) 0,1 mm; (b) 0,2 mm; (c) 0,3 mm; (d) 0,5 mm; (e) 1,0 mm

De acuerdo a la gráfica ilustrada arriba, los diámetros de los esferulitos son muy comparables para los diferentes espesores. Todos ellos tienen una estructura esferulítica del orden de 30  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ . Asimismo, se observa que el material presenta una grieta en su composición debida a la presencia de la fase  $\beta$  o al recalentamiento del material. Es importante notar que las áreas nebulosas son originadas por los finos cortes en el Micrótopo.

## 5.2 COMPORTAMIENTO EN LA FRACTURA

Los siguientes diagramas (desde la Fig. 5.5 hasta la Fig. 5.9 para el  $\beta$ -Polipropileno) representan los comportamientos de las probetas con diversos espesores usando el criterio DDENT. A la curva del Trabajo Esencial de Fractura (EWF) se le adicionó una complementaria que es la de fuerza vs. desplazamiento con el objetivo de analizar el comportamiento del material. Para el primer caso, se muestra el logro de uno de los requerimientos del Protocolo de la Sociedad Europea Integrada de Estructuras (ESIS), la similitud entre las gráficas y el segundo caso corresponde al ploteo de la curva  $\omega_f$  vs.  $L$  para obtener los valores  $\omega_e$  y  $\beta \omega_p$ .

De acuerdo a los resultados, se ha confirmado que la longitud del ligamento ha sido totalmente afectada antes de la propagación de la grieta (una condición del Protocolo ESIS para el EWF).

En la primera parte, se prepararon muestras con cinco diferentes espesores: 1,0 mm; 0,5 mm; 0,3 mm; 0,2 mm y 0,1 mm. Adicionalmente, para finalizar las muestras, diversas longitudes de ligamento fueron cortadas (2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm, 6 mm, 7 mm, 8 mm, 9 mm y 10 mm) para cada espesor. En algunos casos, se prepararon más probetas para tener un resultado más exacto.

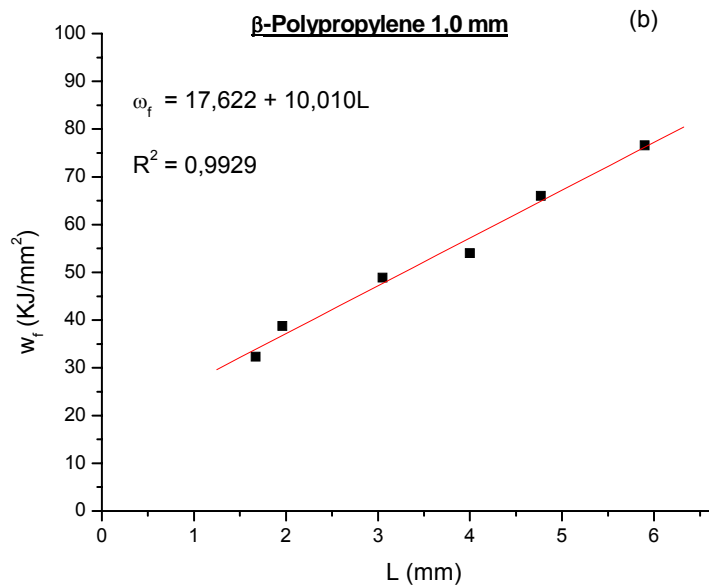
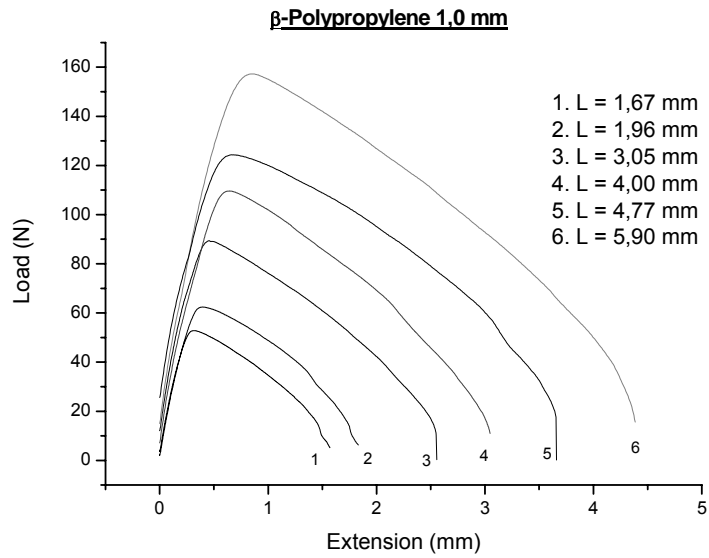
Sin embargo, la mayor dificultad en este procedimiento es la prueba de tracción en las probetas de espesor delgado (0.1 mm y 0.2 mm) con pequeñas longitudes de ligamento en el rango de 2 mm y 4 mm. En general, para el  $\beta$ -Polipropileno, mientras más cortas sean las longitudes de ligamento de las probetas, más dificultoso será satisfacer las condiciones del Trabajo Esencial de Fractura.

Durante la fractura, se observaron algunas grietas en el  $\beta$ -Polipropileno indicando algunas fallas. Es muy probable que material se haya degradado debido al recalentamiento en el

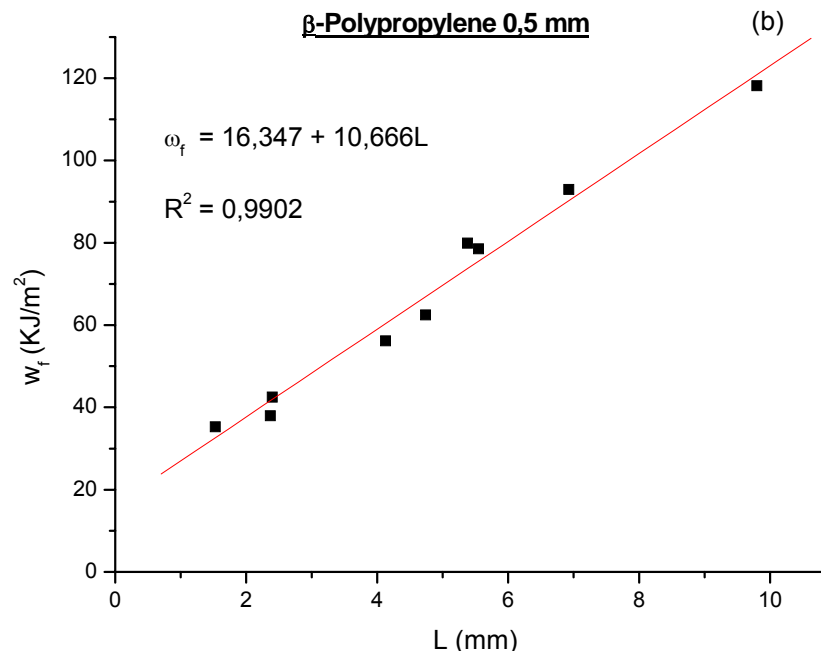
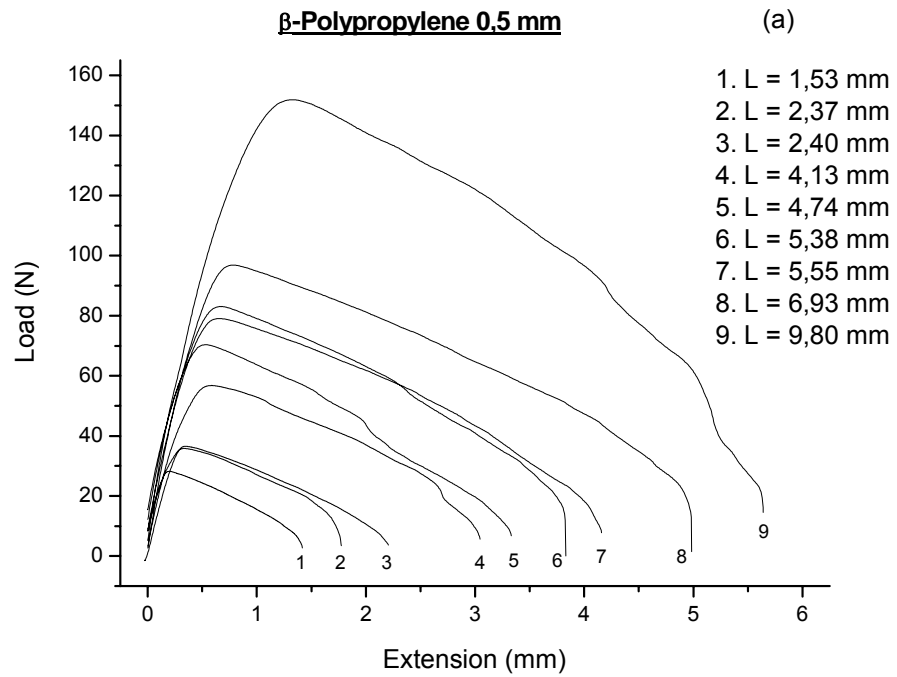
proceso de preparación de las probetas cuando estas fueron colocadas en la máquina COLLIN P 200P.

### 5.2.1 Curvas obtenidas del Trabajo Esencial de Fractura para el $\beta$ -Polipropileno

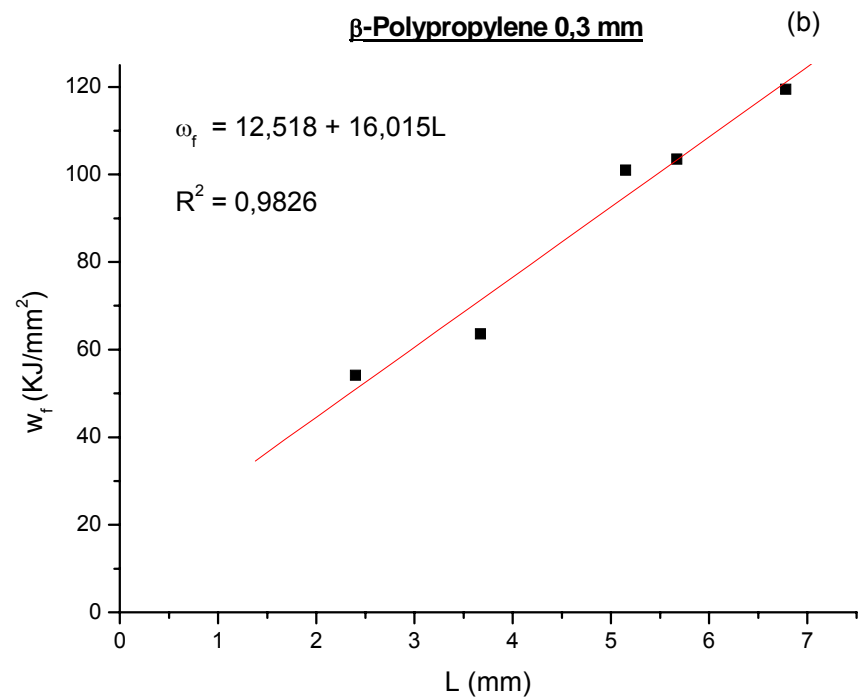
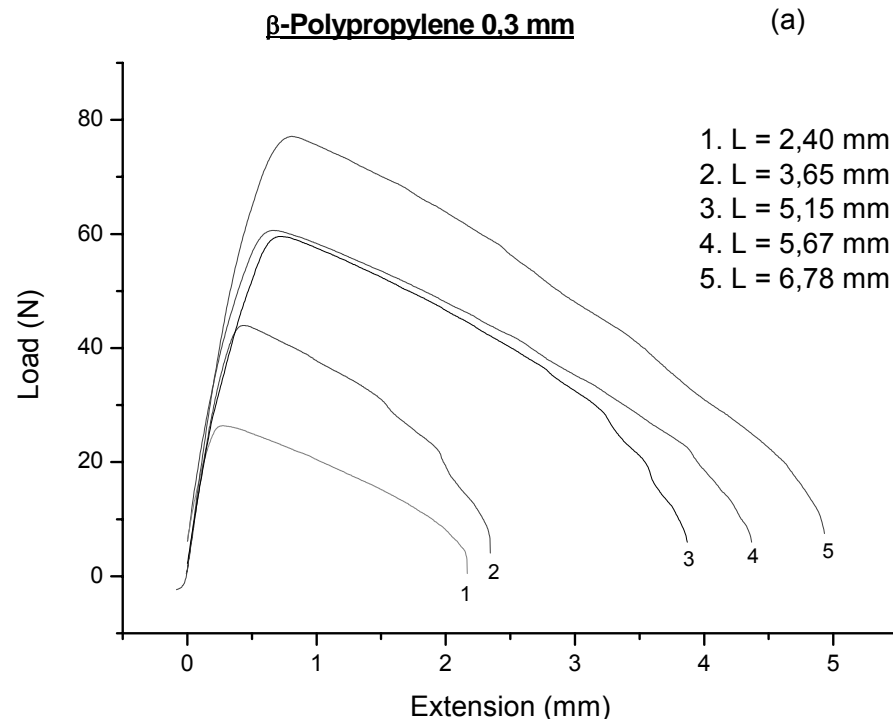
Las curvas obtenidas del Trabajo Esencial de Fractura se muestran en las siguientes gráficas.



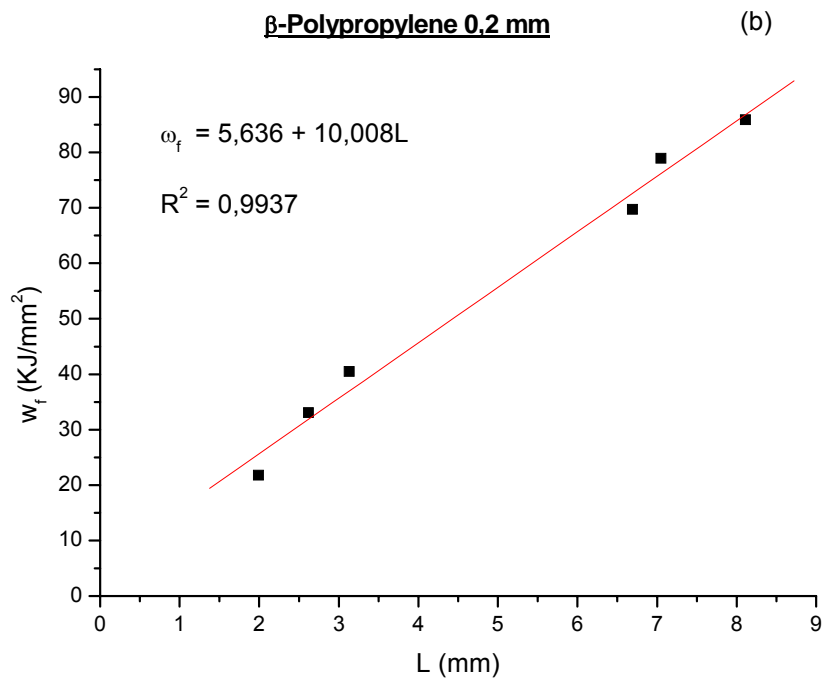
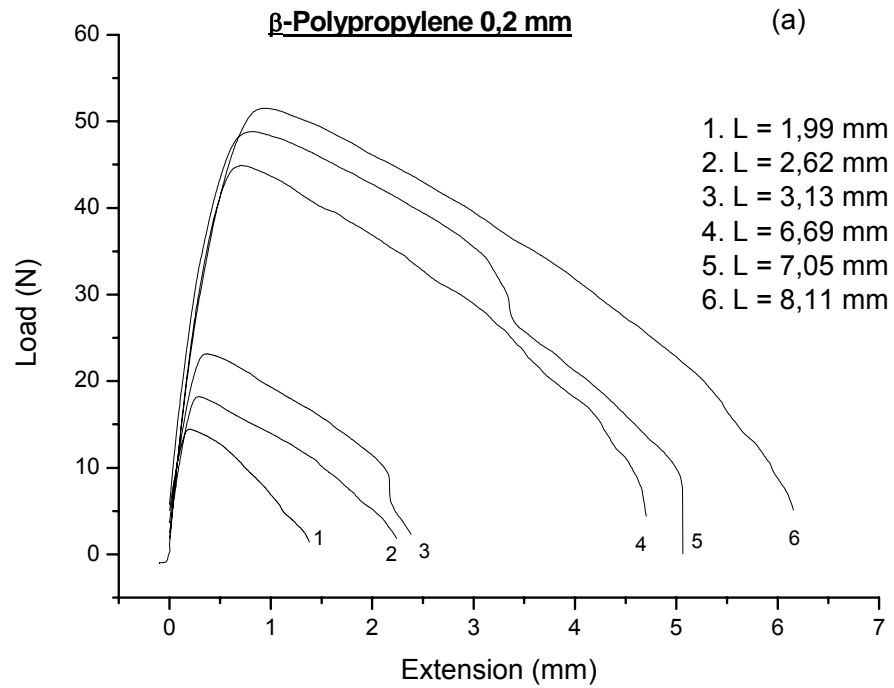
**Fig. 5.5** Análisis del Trabajo Esencial de Fractura para probetas de  $\beta$ -Polipropileno con un espesor de 1.0 mm, (a) curvas de similitud Fuerza vs. desplazamiento, (b) cálculo del  $w_e$



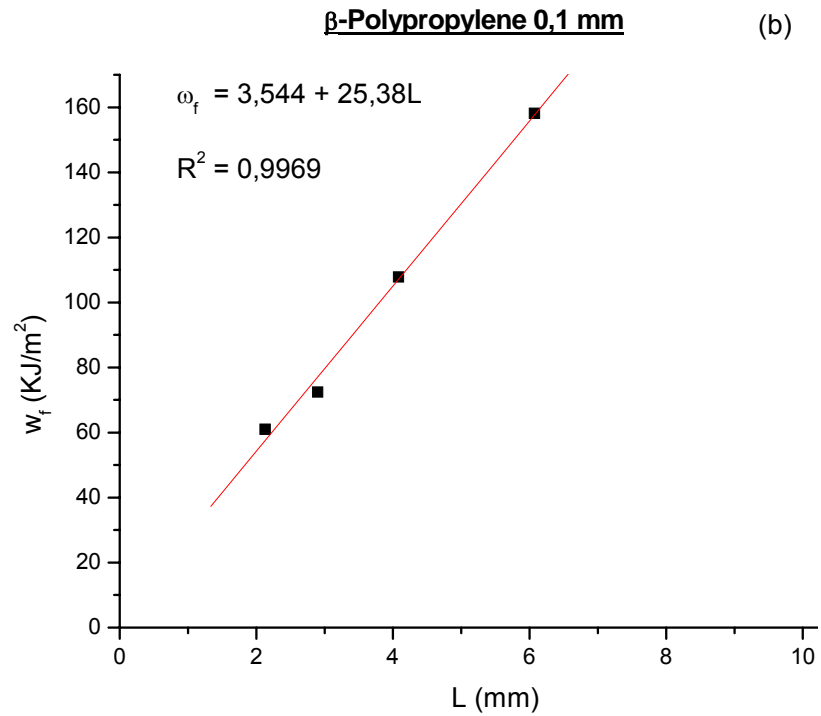
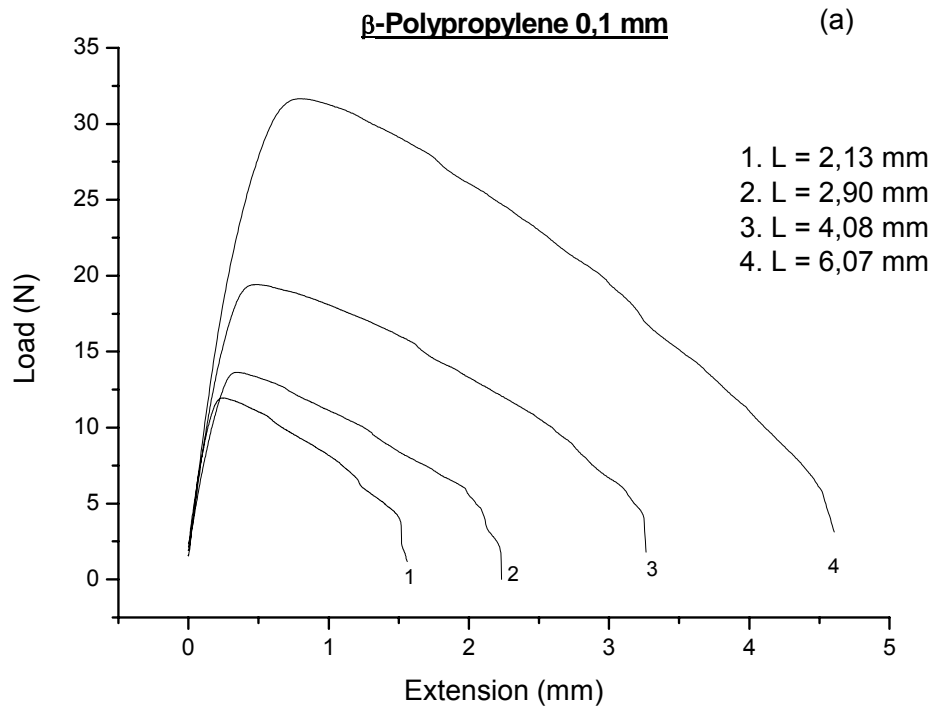
**Fig. 5.6** Análisis del Trabajo Esencial de Fractura para probetas de  $\beta$ -Polipropileno con un espesor de 0.5 mm, (a) curvas de similitud Fuerza vs. desplazamiento, (b) cálculo del  $w_e$



**Fig. 5.7** Análisis del Trabajo Esencial de Fractura para probetas de  $\beta$ -Polipropileno con un espesor de 0.3 mm, (a) curvas de similitud Fuerza vs. desplazamiento, (b) cálculo del  $w_e$



**Fig. 5.8** Análisis del Trabajo Esencial de Fractura para probetas de  $\beta$ -Polipropileno con un espesor de 0.2 mm, (a) curvas de similitud Fuerza vs. desplazamiento, (b) cálculo del  $w_e$



**Fig. 5.9** Análisis del Trabajo Esencial de Fractura para probetas de  $\beta$ -Polipropileno con un espesor de 0.1 mm, (a) curvas de similitud Fuerza vs. desplazamiento, (b) cálculo del  $w_e$



Después de analizar todas las gráficas del  $\beta$ -Polipropileno es posible afirmar que a pesar de no demostrar curvas homogéneas y regulares como en el caso ideal (hay pequeñas diferencias con respecto a la perfecta similaridad), el área debajo de ellas provee los mismos resultados que se describen en libros teóricos. Esto indica que la variación de la longitud del ligamento no tuvo un efecto significativo en el comportamiento en la fractura <sup>[44]</sup>. En otras palabras, el material empleado logró las condiciones impuestas por el método del Trabajo Esencial de Fractura y se confirma esta sentencia con las gráficas mostradas. Es importante resaltar que una posibilidad para la determinación de curvas no homogéneas sería la presencia de contenido de fase  $\beta$  en el material y la degradación del  $\beta$ -Polipropileno a causa de los diversos recocidos. Para evitar lo último, se debe trabajar el material propiamente evitando el reuso de los mismos.

Asimismo, mientras más grueso es el espesor de las probetas, más alta será la carga aplicada. Se demuestra en las gráficas la proporción directa entre ambos parámetros.

### 5.3 INTRODUCCIÓN DEL ANÁLISIS DE LA ZONA PLÁSTICA

Para completar el estudio de la aplicación del Trabajo Esencial de Fractura, las siguientes líneas explicarán los resultados obtenidos al analizar la zona plástica en el  $\beta$ -Polipropileno.

Primeramente, como se describe en la Ec. (9), el trabajo total de fractura puede ser dividido en dos zonas: la interna y externa, las cuales son representadas por el trabajo esencial y no esencial de fractura, respectivamente. En el presente capítulo, este último es analizado y discutido de acuerdo a la teoría mencionada anteriormente. Es importante notar que para lograr los valores del trabajo no esencial de fractura  $\omega_p$ , tiene que realizarse un profundo análisis en la geometría de la zona plástica para conseguir  $\beta$  (factor de forma). La literatura sigue el método descrito por el Protocolo de la Sociedad Europea Integrada de Estructuras

(ESIS), donde la zona plástica debe ser comparada e identificada con una de las tres posibilidades propuestas, la forma circular, diamante o elíptica.

Sin embargo, Ferrer Balas <sup>[27]</sup> propuso un nuevo método para medir la zona plástica como se explica en la literatura. La intersección de las dos parábolas (región en forma de ojo) determina resultados más precisos en comparación a las tres clásicas formas (circular, elíptica y diamante). La constante  $k$  de la Ec. (16) adopta el valor de 1.5 porque es un valor intermedio entre la forma elíptica y diamante.

Después de calcular  $h$  (altura de la zona plástica de las dos mitades de la probeta analizada), se plotea la curva  $h$  vs.  $L$  (longitud del ligamento) y la regresión lineal por mínimos cuadrados determinará la pendiente, la cual es  $\beta$ . Para ambos casos, es posible observar que  $\beta$  es independiente del espesor del material.

El término  $\beta\omega_p$  ha sido considerado en la literatura como un parámetro del método del Trabajo Esencial de Fractura. Así, se debe tener en cuenta a  $\beta$  (factor de forma que describe el tamaño de la zona donde la fractura toma lugar) y a  $\omega_p$  (densidad de la energía plástica consumida) simultáneamente para tener una completa descripción de la zona plástica y la energía plástica consumida durante el método del Trabajo Esencial de Fractura <sup>[45]</sup>.

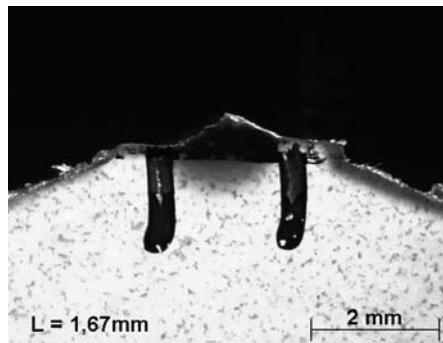
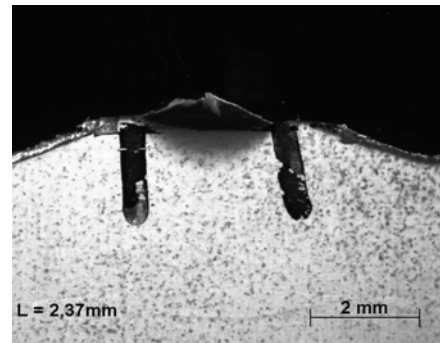
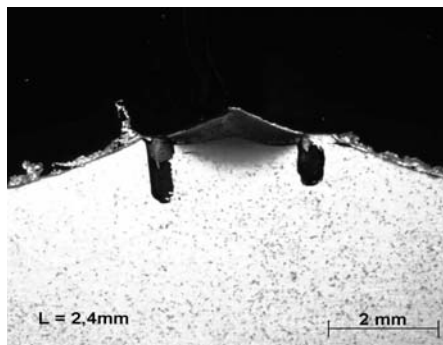
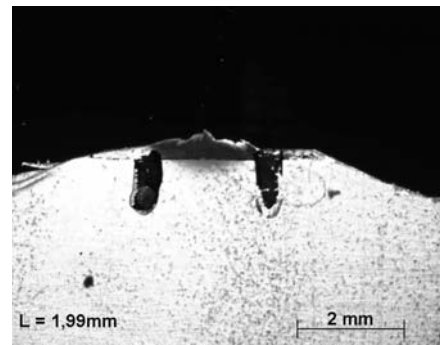
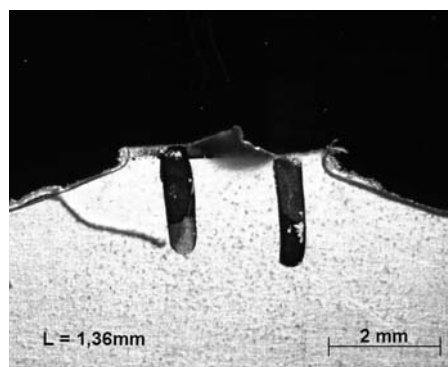
Las siguientes gráficas representan la zona plástica para diferentes ejemplares. Tres longitudes de ligamento fueron escogidos para clarificar el comportamiento de la muestra de acuerdo a su espesor:  $L = 2$  mm,  $L = 5$  mm y  $L = 10$  mm. Los resultados se muestran en las figuras a continuación.

### **5.3.1 Análisis de la zona plástica del $\beta$ -Polipropileno**

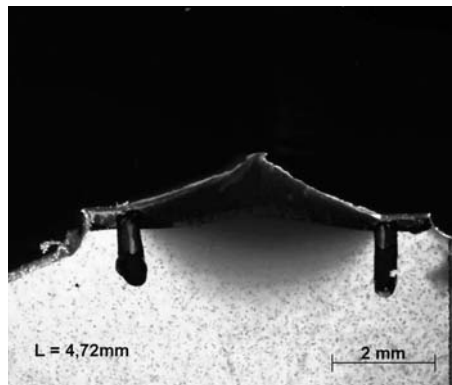
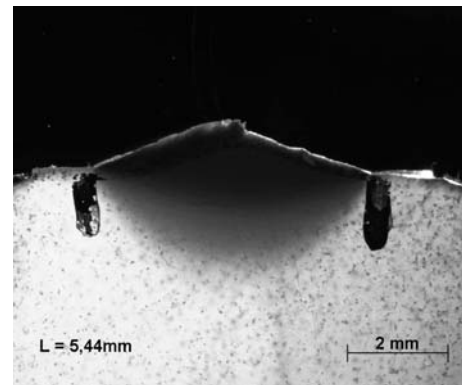
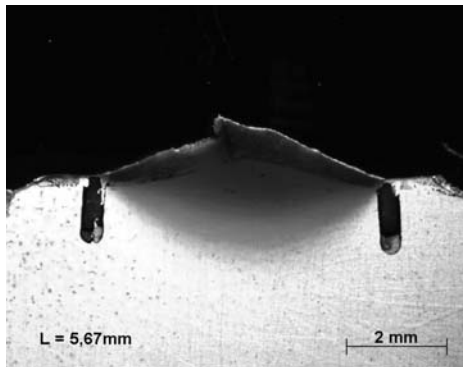
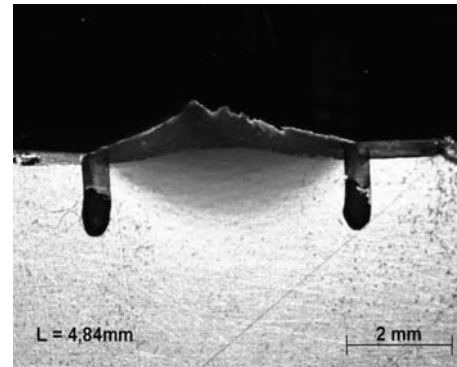
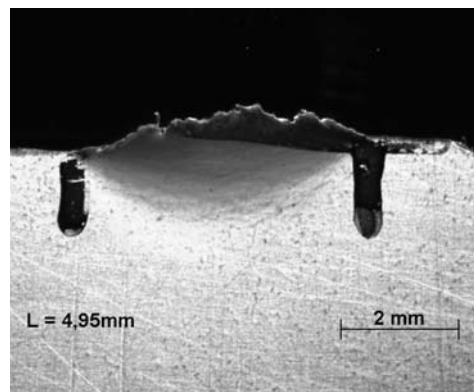
Las figuras 5.10, 5.11 y 5.12 representan las microfotografías de las probetas DDENT del  $\beta$ -Polipropileno para una longitud de ligamento de  $L = 2$  mm,  $L = 5$  mm y  $L = 10$  mm respectivamente. Las muestras fueron analizadas a una temperatura ambiente de  $23$  °C.

En los diagramas, se confirma tal como lo describe Ferrer Balas, que la zona plástica tiene una forma parabólica en lugar de las establecidas en el Protocolo ESIS. Es posible observar que hay similitudes en el tamaño de la zona plástica para cada longitud de ligamento ( $L$ ). En otras palabras, las microfotografías representan una independiente relación entre el espesor  $t$  y  $L$ .

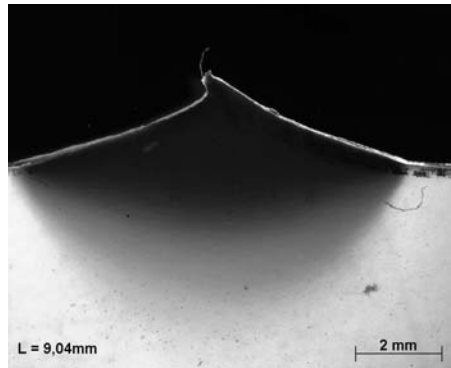
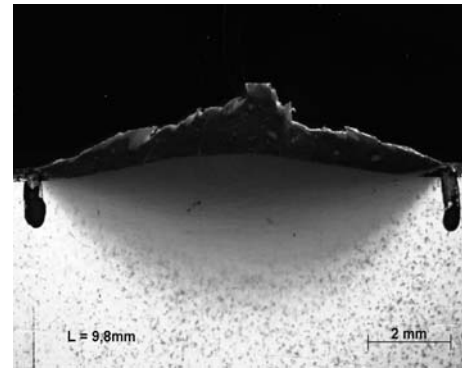
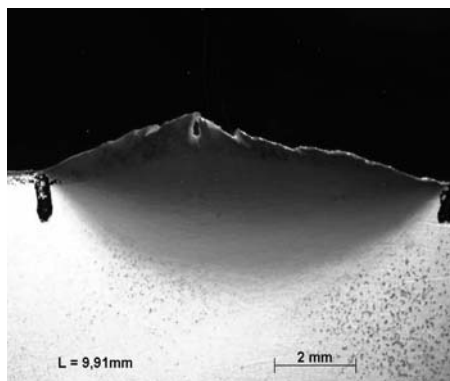
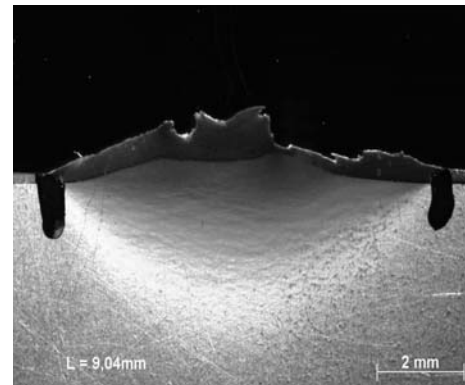
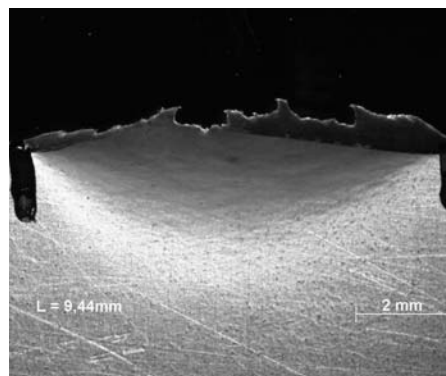
Además, las figuras muestran un ligamento irregular de la probeta empleada en el laboratorio cuando hay un incremento del espesor. Las muestras de  $0.1$  mm de ancho, presentan un comportamiento que no es dúctil. Una de las razones para este efecto es la poca cantidad de material en una probeta fina o el constante recalentamiento después de su uso para producir más muestras.

(a)  $t = 1\text{ mm}$ (b)  $t = 0,5\text{ mm}$ (c)  $t = 0,3\text{ mm}$ (d)  $t = 0,2\text{ mm}$ (e)  $t = 0,1\text{ mm}$ 

**Fig. 5.10** Microfotografías del  $\beta$ -Polipropileno con una longitud de ligamento de 2 mm. La zona plástica puede ser vista en la forma parabólica de color negro

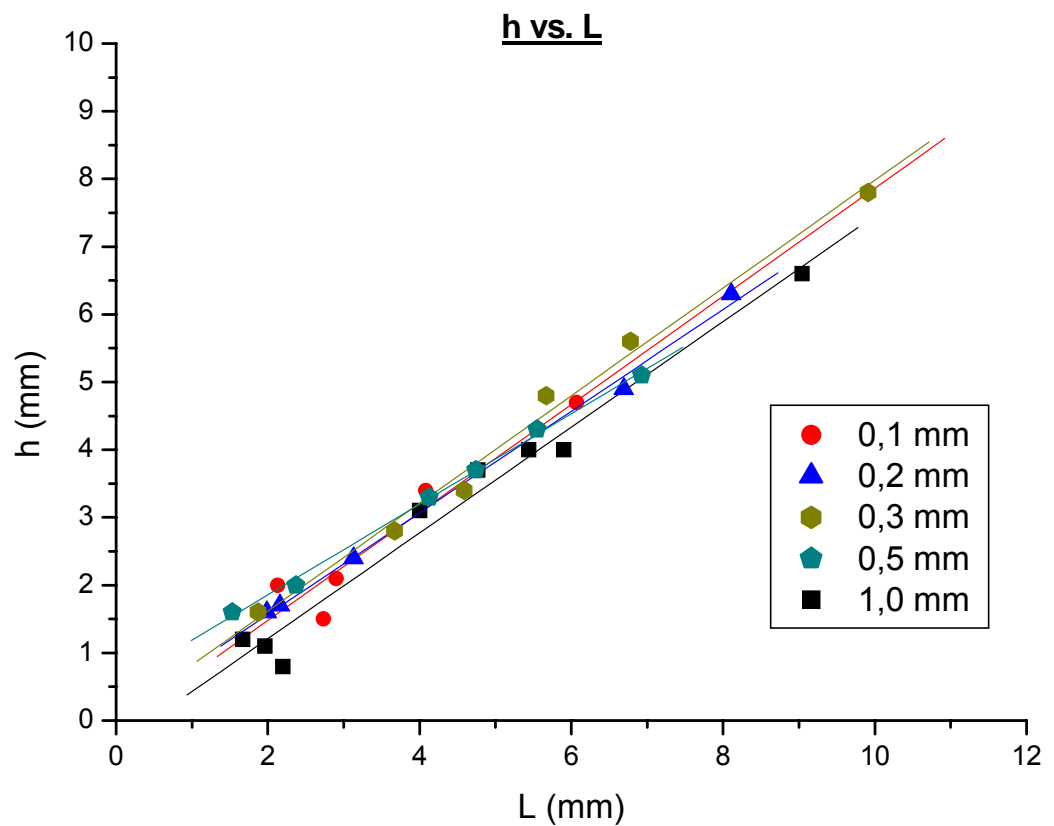
(a)  $t = 1$  mm(b)  $t = 0,5$  mm(c)  $t = 0,3$  mm(d)  $t = 0,2$  mm(e)  $t = 0,1$  mm

**Fig. 5.11** Microfotografías del  $\beta$ -Polipropileno con una longitud de ligamento de 5 mm. La zona plástica puede ser vista en la forma parabólica de color negro

(a)  $t = 1 \text{ mm}$ (b)  $t = 0,5 \text{ mm}$ (c)  $t = 0,3 \text{ mm}$ (d)  $t = 0,2 \text{ mm}$ (e)  $t = 0,1 \text{ mm}$ 

**Fig. 5.12** Microfotografías del  $\beta$ -Polipropileno con una longitud de ligamento de 10 mm. La zona plástica puede ser vista en la forma parabólica de color blanco y negro

El siguiente diagrama muestra una relación lineal entre  $h$  y  $L$ . Después de medir todas las alturas de la zona plástica para cada probeta el valor de  $h$  fue determinado. El valor de  $\beta$  es derivado de la pendiente en la Fig. 5.13 y mostrado en la Tabla 5.1 para el  $\beta$ -Polipropileno. Por lo tanto, se afirma que  $\beta$  (el cual está determinado por la pendiente de las líneas de regresión) permanece constante incluso cuando los espesores cambian debido a que es una propiedad interna del material.



**Fig. 5.13** Altura de la zona plástica  $h$  vs. longitud del ligamento  $L$  para el  $\beta$ -Polipropileno

**Tabla 5.1** Cálculo de  $\beta$  para diferentes espesores del  $\beta$ -Polipropileno

Espesor $t$ (mm)	$\beta$
1	0,52
0,5	0,44
0,3	0,53
0,2	0,50
0,1	0,53

#### 5.4 ANÁLISIS DEL MÉTODO DEL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA

Como se explica en la literatura, la línea de regresión del trabajo total de fractura  $\omega_f$  versus la longitud del ligamento  $L$  determinará  $\omega_e$  y  $\beta\omega_p$  tal como se describe en la Tabla 5.2 para el  $\beta$ -Polipropileno.

**Tabla 5.2** Parámetros del trabajo de fractura para el  $\beta$ -Polipropileno

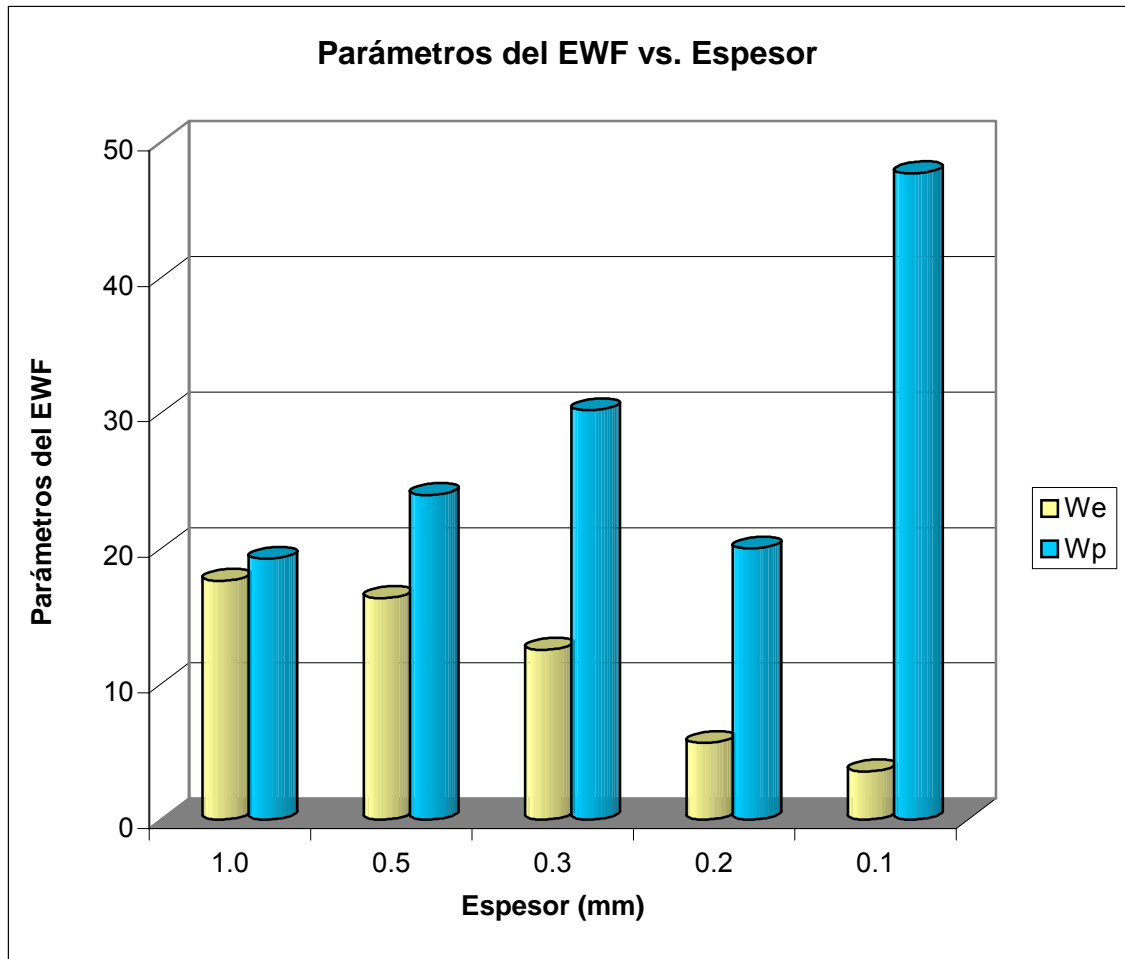
$t$ (mm)	$\omega_e$ (KJ/m <sup>2</sup> )	$\beta^*\omega_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )	$\beta$	$\omega_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )
1,0	17,6	10,0	0,5	19,2
0,5	16,3	10,6	0,4	23,9
0,3	12,5	16,0	0,5	30,2
0,2	5,6	10,0	0,5	20,0
0,1	3,5	25,3	0,5	47,7

A pesar que se experimentaron diversas probetas por cada espesor, no todos ellos lograron las condiciones establecidas por el Protocolo de la Sociedad Europea Integrada de Estructuras (ESIS). Por ejemplo, seis muestras de 1 mm de espesor presentaron similitud en las curvas del Trabajo Esencial de Fractura pero no todas ellas respetaron los límites mostrados en la Tabla 4.2. Hubieron valores debajo del límite inferior ( $L = 1,67$  mm y  $L = 1,96$  mm) y otra que sobrepasó el límite superior ( $L = 5.90$ mm) que cumplen perfectamente los requerimientos del Trabajo Esencial de Fractura y linealidad (representados en la Fig. 5.5). Inclusive, las muestras analizadas con un espesor de 0.2 mm presentaron el mismo comportamiento que las de 1.0 mm. Consecuentemente, el límite inferior (3B-5B) y el límite



superior ( $2R_p$ ) vuelven la Ec. (10) en una fórmula restrictiva que discrimina puntos reales del Trabajo Esencial de Fractura.

Esta tabla representa el comportamiento en la fractura del material experimentado. Por lo tanto, algunas conclusiones pueden ser derivadas de las gráficas Fig. 5.5 hasta la Fig. 5.9 y de la Tabla 5.2. Haciendo una comparación general de los resultados, se encontró que el mínimo espesor de ensayo de fractura resulta ser de 0.2 mm al cumplir satisfactoriamente el criterio descrito en el Protocolo de pruebas – Trabajo Esencial de Fractura. Asimismo, el trabajo esencial específico de fractura decrece proporcionalmente de acuerdo al espesor (Fig. 5.14). A pesar del haber preparado dieciséis probetas por cada espesor, los resultados no fueron los que se esperaron. Así, el Trabajo Esencial de Fractura no funciona para probetas delgadas.



**Fig. 5.14** Parámetros del Trabajo Esencial de Fractura vs. espesor,  $\beta$ -Polipropileno

Adicionalmente, se puede notar la independencia de parámetros entre el trabajo no esencial específico de fractura  $\omega_p$  y el factor de forma  $\beta$  con el espesor tal como puede ser visto en las dos gráficas más arriba. En otras palabras, estos dos primeros términos son propiedades del material. Como se explica en el capítulo 5.3, ambos necesitan ser analizados juntos para poder completar la descripción de la zona plástica y de la energía plástica consumida durante el proceso del Trabajo Esencial de Fractura. En este caso, probetas delgadas son relevantes durante el experimento, ellas desarrollan diferentes comportamientos como aquellos de mayor grosor y necesitan un tratamiento especial.

Finalmente, es importante mencionar que el análisis de los parámetros del Trabajo Esencial de Fractura es un proceso delicado y demanda mucha precisión. Muchos puntos del Trabajo Esencial de Fractura pueden ser planteados pero ellos deben ser seleccionados propiamente para tener los resultados adecuados que se sugieren en el Protocolo de la Sociedad Europea Integrada de Estructuras (ESIS).

## **5.5 ANÁLISIS FINAL**

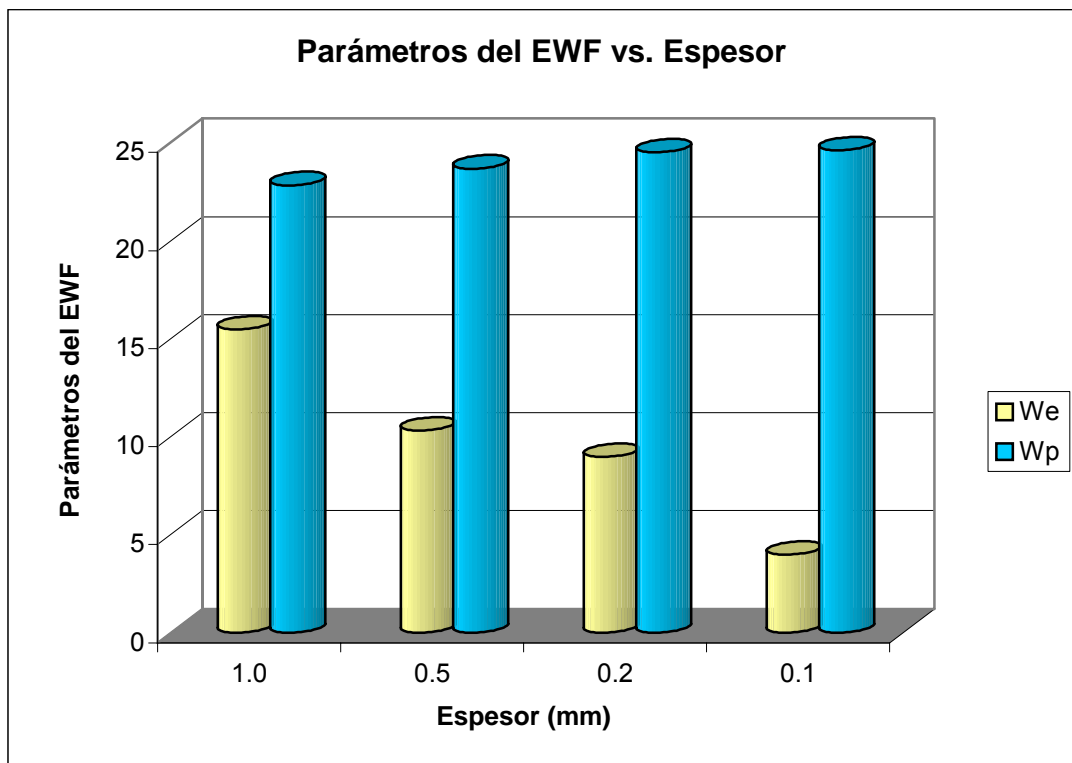
Este es el segundo trabajo de investigación que ha sido realizado usando el método del Trabajo Esencial de Fractura y asimismo el  $\beta$ -Polipropileno como material de prueba. El primero fue desarrollado hace tres años y en este nuevo proyecto de investigación se han introducido más probetas por espesor para tener un resultado más verídico. Luego de realizar las pruebas respectivas se menciona lo siguiente:

Para empezar, la preparación de las probetas fue la misma. Los ejemplares fueron cortados usando el procedimiento explicado en el capítulo 4.2. Sin embargo, hubo una pequeña diferencia con respecto a los parámetros empleados en la máquina Collin P200 P. La temperatura de fusión del  $\beta$ -Polipropileno empleada en el último trabajo fue de 200 °C y esta vez se utilizó 210 °C para poder obtener diferentes comportamientos del  $\beta$ -Polipropileno cuando es evaluado bajo el método del Trabajo Esencial de Fractura.

Los resultados obtenidos en el primer trabajo son mostrados en la Tabla 5.3 y también los parámetros del Trabajo Esencial de Fractura son comparados con el espesor (Fig. 5.15) para observar alguna relación.

**Tabla 5.3** Resultados tomados del trabajo previo <sup>[1]</sup>

$t$ (mm)	$w_e$ (KJ/m <sup>2</sup> )	$\beta^*w_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )	$\beta$	$w_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )
1,0	15,47	13,15	0,58	22,81
0,5	10,30	12,45	0,53	23,66
0,2	8,95	12,71	0,52	24,49
0,1	3,96	14,30	0,58	24,59



**Fig. 5.15** Parámetros del EWF vs. espesor tomados el trabajo anterior <sup>[1]</sup>

Los valores obtenidos por el trabajo esencial y no esencial de fractura son representados en el cuadro anterior. Se aprecia que el primero es altamente dependiente del espesor mientras que el último no lo es. Ha sido mencionado en el primer trabajo que ambos términos tienen una estrecha relación con el espesor y fue considerado un parámetro del material. Esta afirmación ha sido confirmada en esta investigación y también vale

mencionar que una mayor cantidad probetas fueron analizadas en comparación al primer trabajo.

Incluso, mientras más probetas se analicen, más precisos serán los resultados. En el trabajo anterior, se usaron seis muestras para cada espesor y en el presente estudio el número de probetas fue incrementado considerablemente (alrededor de 16 probetas por cada espesor). Esto contribuyó a una mejor tendencia lineal de los datos adquiridos. Los valores finales indicaron que apenas el análisis se acerca a muestras finas, la información obtenida experimenta una tendencia aleatoria por su dificultad al medir parámetro del Trabajo Esencial de Fractura.

Adicionalmente, los análisis de Calorimetría de Exploración Diferenciada y Rayos X mostraron los mismos resultados en ambos estudios. El comportamiento de probetas delgadas fue diferente que los de mayor grosor mostrando un alto pico para el primero y una recristalización en la fase  $\alpha$  para el último. La cantidad de fase  $\beta$  fue tan alta como en el trabajo anterior.

Además, el análisis de microscopía electrónica fue llevado a cabo para diferentes espesores mostrando que los diámetros de los esferulitos eran muy similares. Esta afirmación final se debe interpretar como herramienta para futuras investigaciones. Diversas pruebas fueron realizadas (Calorimetría de Exploración Diferenciada, Pruebas de Rayos - X y Microscopía Electrónica) y lamentablemente no se logró determinar el origen de los altos valores de los parámetro del Trabajo Esencial de Fractura en el caso de probetas de espesor delgado.

Finalmente, después de evaluar los resultados obtenidos durante diferentes pruebas, dos conclusiones parciales se detallan a continuación: por un lado, se deberían verificar y cambiar la forma de preparación de las probetas, en otras palabras, el trabajo manual que

ha sido realizado utilizando una cuchilla de afeitarse causando cortes que no fueron precisos deben ser reemplazados por una máquina más exacta que lo permita. Por otro lado, el trabajo esencial de fractura no es un análisis adecuado para probetas de 0.1 mm de espesor.

## CONCLUSIONES

1. El mínimo espesor de ensayo de fractura a emplear es de 0.2 mm cumpliendo satisfactoriamente el Protocolo de Pruebas del Trabajo Esencial de Fractura y la metodología introducida para el cálculo del mismo, requiriendo una alta precisión durante la preparación y medición debido a la cierta incertidumbre producida por las pequeñas áreas fracturadas y por la falta de sensibilidad en los instrumentos.
2. El trabajo esencial específico de fractura  $\omega_e$ , el cual es considerado un indicador de la tenacidad del material, muestra una relación proporcional con el espesor de las probetas.
3. El trabajo no esencial específico de fractura  $\omega_p$  y también el factor de forma  $\beta$  son independientes del espesor del material. A pesar de las pruebas hechas, no es posible determinar las causas reales de los altos valores para probetas de espesor fino (0.1 mm) las cuales deben ser analizadas mediante otro método.
4. De acuerdo a los resultados logrados por el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido y por la técnica de Rayos - X, el  $\beta$ -Polipropileno muestra una alta eficiencia de nucleación debido a la óptima velocidad de enfriamiento empleada en la preparación de las probetas.

5. La aplicación de la metodología propuesta en el presente trabajo permite una comprensión más profunda del comportamiento del material. Las pruebas de Calorimetría de Exploración Diferenciada, Análisis de Difracción de Rayos – X y el ensayo de Microscopía deben ser realizados en conjunto con el Método del Trabajo Esencial de Fractura.
6. Las pruebas de Calorimetría de Exploración Diferenciada así como la Difracción de Rayos X son complementarias determinando la eficiencia de nucleación del  $\beta$ -Polipropileno el cual es un parámetro directamente proporcional a la velocidad de enfriamiento realizada en la máquina Collin P200 P. La cantidad de nucleantes establecerá las características mecánicas del material.
7. El ensayo de Microscopía Electrónica determinó que la morfología esferulítica del  $\beta$ -Polipropileno es comparable en todos sus espesores de prueba. Es decir, los esferulitos presentan un tamaño similar tanto para los espesores gruesos como para los delgados lo cual determina que la eficiencia de nucleación es el factor principal que origina los diferentes resultados al momento de emplear el método del Trabajo Esencial de Fractura.
8. La fase  $\beta$  del  $\beta$ -Polipropileno recristaliza con mayor facilidad en los espesores gruesos que en los delgados debido a que la fase  $\beta$  es inestable para los primeros a pesar de su alto contenido de nucleación.



## BIBLIOGRAFÍA

- 
- <sup>1</sup> Isabel Pérez, *Scaling Problems of Essential Work of Fracture, Final Research Report*, Vienna University of Technology (2005)
- <sup>2</sup> Rosa, Angelini, Agnelli, Mei, *The use of optical microscopy to follow the degradation of isotactic polypropylene (iPP) subjected to natural and accelerated ageing*, *Polymer Testing* 24 (2005) 1022-1026
- <sup>3</sup> Mourad, Bekheet, Butch, Abdel-Latif, Nafee, Barton, *The effects of process parameters on the mechanical properties of die drawn polypropylene*, *Polymer Testing* 24 (2005) 169-180
- <sup>4</sup> Da Costa, Ramos, Rocha, *Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion*, *Polymer Testing* 24 (2005) 86-93
- <sup>5</sup> Sahin, Yayla, *Effects of processing parameters on the mechanical properties of polypropylene random copolymer*, *Polymer testing* 24 (2005) 1012-1021
- <sup>6</sup> Nello Pasquini, *Polypropylene Handbook*, 2005, Munich 2nd edition, Hammer Gardner Publications
- <sup>7</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene>, January 2007
- <sup>8</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Polypropylene.jpg>, January 2007
- <sup>9</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Polymorphism\\_%28materials\\_science%29](http://en.wikipedia.org/wiki/Polymorphism_%28materials_science%29), November 2006
- <sup>10</sup> White and Choi, *Polyolefins*, Munich 2005, Carl Hanser Verlag
- <sup>11</sup> Frank Peter Theodorus Johannes van der Burgt, *Crystallization of Isotactic Polypropylene*, Technische Universiteit Eindhoven, 2002
- <sup>12</sup> József Varga,  *$\beta$ -modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties and application*, *Journal of Macromolecular Science, Part B-Physics*, Vol. 41 Nos. 4-6, (2002) 1121-1171
- <sup>13</sup> Guo, Nairn, *Calculation of J – Integral and Intensity factors using the Material Point Method*, Tech Science Press, (2004) 1-14
- <sup>14</sup> <http://www.jwave.vt.edu/crcd/farkas/lectures/Fract2/tsld004.htm>, November 2006

- 
- <sup>15</sup> Mouzakis, Karger-Kocsis, *Essential work of fracture: application for polymers showing ductile-to-brittle transition during fracture*, Polymer Bulletin 42, (1999) 473 – 480
- <sup>16</sup> K. B. Broberg, International Journal of Fracture Mechanics, 4 (1968) 11-19
- <sup>17</sup> B.Cotterell and J.K.Reddel, *The essential work of plane stress ductile fracture*, 13 (1977) 267-277
- <sup>18</sup> S.Hashemi, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 3055-3062
- <sup>19</sup> Bohaty, Vlach, Seidler, Koch, Nezbedova, *Essential Work of Fracture and the phase transformation in  $\beta$ -iPP*, Journal of Macromolecular Science, Vol. B41, Nos. 4-6 (2002) 657-669
- <sup>20</sup> ESIS, *Testing Protocol for Essential Work of Fracture*, R. Gray, 1993, European Structural Integrity Society (ESIS) – TC4
- <sup>21</sup> ESIS, *Test Protocol for Essential Work of Fracture*, E. Clutton, 1997, European Structural Integrity Society (ESIS) – TC4, version 5
- <sup>22</sup> Ferrer-Balas, Maspoch, Martínez, Santana, *Polymer*, 42 (2001) 1697-1705
- <sup>23</sup> S. Hashemi, *Effect of temperature on fracture toughness of an amorphous poly (ether-ether ketone) film using essential work of fracture analysis*, Polymer Testing, 22 (2003) 589 – 599
- <sup>24</sup> S. Hashemi, Arkhireyeva, *Influence of temperature on work of fracture parameters in semicrystalline polyester films*, Journal of Macromolecular Science, Vol. B41, Nos. 4-6, (2002) 863 – 880
- <sup>25</sup> Ferrer-Balas, Maspoch, Martinez, Ching, Li, Mai, *Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: assessment of the EWF parameters*, Polymer 42 (2001) 2665 – 2674
- <sup>26</sup> Poon, Ching, Cheng, Li, *Measurement of plane stress essential work of fracture for polymer films: effects of gripping and notching methodology*, Polymer Testing 20 (2001) 395 – 401
- <sup>27</sup> Ferrer Balas, *Aplicación del método del trabajo esencial de fractura al estudio de films de polipropileno y de copolímeros polipropileno – etileno en bloques*, (2001) Universidad Politécnica de Cataluña
- <sup>28</sup> Chen, Karger-Kocsis, Wu, *Effects of the molecular structure on the essential work of fracture of amorphous copolyesters at various deformation rates*, Polymer 45 (2004) 6375-6382
- <sup>29</sup> Pettarin, Frontini, Eliçabe, *Optimal ligament lengths in impact fracture toughness estimation by the essential work of fracture method*, Polymer testing 24 (2005) 189 – 196
- <sup>30</sup> Costa, Satapathy, Wagenknecht, Weidisch, Heinrich, *Morphology and fracture behaviour of polyethylene/Mg-Al layered double hydroxide (LDH) nanocomposites*, European Polymer Journal, 42 (2002) 2140-2152

- 
- <sup>31</sup> Wetherhold, Mouzakis, Friedrich, *Effects of testing speed and heat treatment on the fracture of kaolin-reinforced high density polyethylene*, Journal of Materials Science Letters, 19 (2000) 179-182
- <sup>32</sup> [http://www.drcollin.de/en/index\\_en.html](http://www.drcollin.de/en/index_en.html), November 2006
- <sup>33</sup> Ferrer Balas, Maspoch, Martinez, Ching, Li, Mai, Polymer, 42 (2001) 2665 – 2674
- <sup>34</sup> [http://ewkmmc.tuwien.ac.at/wkmp/index.php?id=29&equip\\_id=8](http://ewkmmc.tuwien.ac.at/wkmp/index.php?id=29&equip_id=8), November 2006
- <sup>35</sup> Höhne, Hemminger, Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2<sup>nd</sup> edition, Springer
- <sup>36</sup> Hylton, *Understanding Plastics Testing*, Munich 2004, Hanser Gardner Publications
- <sup>37</sup> Shan, Yang, Xie, Li, Chen, *Double yielding behaviours of polyamide 6 and glass bead filled polyamide 6 composites*, Polymer testing 24 (2005) 704-711
- <sup>38</sup> Hatakeyama, Quinn, *Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 1999, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons
- <sup>39</sup> <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>, December 2006
- <sup>40</sup> Voda, Beck, Schaubert, Adler, Dabisch, Bescher, Viol, Demco, Blümich, *Investigation of soft segments of thermoplastic polyurethane by NMR, differential scanning calorimetry and rebound resilience*, Polymer Testing 25 (2006) 203-213
- <sup>41</sup> Scheirs, *Compositional and Failure Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons (2000)
- <sup>42</sup> <http://www.microm-online.com>, December 2006
- <sup>43</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Wide\\_angle\\_X-ray\\_scattering](http://en.wikipedia.org/wiki/Wide_angle_X-ray_scattering), January 2007
- <sup>44</sup> Gong, Bang, Yang, Li, Lai, *Plastic deformation behaviour of polypropylene/calcium carbonate composites with and without maleic anhydride grafted polypropylene incorporated using the essential work of fracture method*, Polymer Testing 25 (2006) 98-106
- <sup>45</sup> Maspoch, Gámez-Pérez, Gordillo, Sánchez-Soto, Velasco, *Characterisation of injected EPBC plaques using the essential work of fracture (EWF) method*, Polymer 43 (2002) 4177-4183

# ANEXOS

Usted puede acceder a los anexos consultando el formato físico de esta tesis.