

INFLUENCIA DEL RECOCIDO EN LAS PROPIEDADES A FRACTURA Y EN LA MICROESTRUCTURA DE PLACAS INYECTADAS CON EPBC.

J. Gámez-Pérez^a, O. Santana^a, A. Gordillo^a, E. Giménez^b y M.Ll. MasPOCH^a.

a) Centre CÀtala del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya
C. Colom 114, 08222 Terrassa

b) Departamento de Tecnología, Universidad Jaume I
Campus Riu Sec, 12071 Castellón

Resumen: El objeto del estudio es profundizar en las relaciones existentes entre cambios microestructurales y propiedades a fractura de materiales comerciales en base polipropileno. Para ello se han utilizado un isopolipropileno (iPP) y tres copolímeros en bloque etileno-propileno (EPBC) con distinto contenido de etileno. Mediante moldeo por inyección se han obtenido placas de 10x10 cm en tres espesores diferentes (1, 2 y 3mm). La mitad de las placas fueron recocidas a 130 °C durante 2,5 horas. El análisis morfológico y microestructural se llevó a cabo mediante las técnicas de Microscopía de Luz Polarizada (MLP), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X a Grandes Ángulos (WAXS). Las propiedades a fractura se evaluaron mediante la técnica del Trabajo Esencial de Fractura (EWF). Se consideraron como variables en el estudio el espesor (t), el contenido de etileno (EC), la orientación de la muestra respecto al flujo de inyección (MD y TD) y el tratamiento de recocido. Los resultados muestran que el proceso de inyección genera en las placas una estructura de tipo piel-núcleo con diferencias morfológicas en ambas partes. Esta estructura, influida por el espesor y el contenido de etileno, presenta una correspondencia con los parámetros de fractura. El recocido no afecta a la estructura piel-núcleo aunque sí afecta a los índices de cristalinidad y a los parámetros de fractura.

Abstract: The present work investigates the relationships between microstructural changes and fracture properties in commercial polypropylene-based materials. In this case an isopolypropylene homopolymer (iPP) and three ethylene-propylene block copolymers (EPBC) with different ethylene content have been studied. Thin plaques (10 x 10 cm) with different thickness (1, 2 and 3mm) were obtained by injection moulding. Later on, half of them were annealed at 130 °C for 2,5 hours. Morphological and microstructural analyses were performed using Polarizing Microscopy (MLP), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Wide Angle X-Ray Scattering (WAXS). Fracture properties were determined with the Essential Work of Fracture (EWF) method. The influence of several factors such as thickness (t), ethylene content (EC), orientation respect to melt flow direction, (MD and TD) and annealing were considered. Results show that injection moulding process generates a skin-core structure in which the skin and the core present morphological differences. Such a structure, influenced by thickness and EC, is related to variations in fracture parameters. Annealing does not affect the skin-core structure, although it has an influence on crystallinity indexes and on fracture parameters.

1. INTRODUCCIÓN

Los copolímeros en bloque de etileno-propileno (EPBC) se emplean actualmente en diversos sectores de la industria del plástico donde interesa obtener una combinación de propiedades entre el polipropileno y el polietileno. Encuentran aplicación en situaciones en las que se requiere una particular resistencia al impacto (automoción) o cuando se desea preservar el carácter dúctil de la pieza a bajas temperaturas de servicio (envases). Estos materiales, durante su vida en servicio, pueden llegar a estar sometidos a condiciones de temperaturas elevadas en las que pueden ocurrir diversos procesos, como recristalización y perfeccionamiento cristalino, que afecten a su microestructura. Algunas de las propiedades del material, como la respuesta mecánica y el comportamiento a fractura, pueden verse afectadas por estos fenómenos, comúnmente englobados bajo el término de recocido.

El objeto del trabajo es profundizar en el estudio de las relaciones existentes entre cambios microestructurales y propiedades a fractura de estos materiales. Para ello se han utilizado un isopolipropileno (iPP) homopolímero y tres EPBC con distinto contenido de etileno, comparando placas sometidas a recocido y sin recocer.

2. MATERIALES Y PREPARACIÓN DE PROBETAS

Los materiales empleados en este estudio son un iPP homopolímero (H0) y tres copolímeros (EPBC) comerciales con diferentes contenidos de etileno (5,5, 7,4 y 12% en peso), que llamaremos C1, C2 y C3 respectivamente. Información más exhaustiva de estos materiales se puede encontrar en otros trabajos previos del grupo [1, 2].

Los materiales fueron recibidos en granza y se inyectaron en forma de placas (Fig. 1) en tres espesores

(1, 2 y 3mm). El molde estaba atemperado con agua a 18°C y la entrada del mismo fue de tipo abanico de espesor igual a la mitad del de la placa. Los materiales fueron inyectados a una temperatura de 230°C en una máquina Mateu & Solé de 90 Tm.

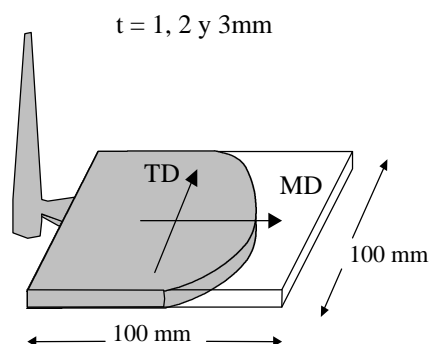


Fig. 1 Esquema del llenado del molde de las placas indicando las dimensiones y orientaciones principales.

Posteriormente, la mitad de las placas se sometió a un proceso de recocido (130°C durante 2,5 horas). Tiempos de recocido superiores habían mostrado que no influían en el comportamiento del material, por lo que se consideró que el recocido era completo (a partir de 100 horas de recocido aparecieron fenómenos de degradación térmica).

3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Caracterización morfológica

Microscopía de luz polarizada (MLP).

Las microfotografías fueron obtenidas con una cámara de video digital acoplada a un microscopio de transmisión con pletina giratoria situada entre dos polarizadores cruzados (20 ó 40 aumentos).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los ensayos de DSC fueron llevados a cabo con un equipo Perkin Elmer Pyris 6, entre 30 y 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Difracción de Rayos X a grandes ángulos (WAXS)

Los espectros WAXS se obtuvieron con un equipo Siemens D5000 Twin. Los barridos se efectuaron en el intervalo $3 < 2\theta < 43$. (40 kV, 30 mA).

Caracterización a Fractura

Se determinó el comportamiento a fractura mediante la técnica del trabajo esencial de fractura (EWF), desarrollada inicialmente para metales [3] y aplicada con éxito en films y películas de plástico [4-6] (y referencias contenidas).

Para ello se siguió el protocolo establecido por laESIS [7] ensayando probetas de tipo DDENT (doble entalla agudizada). Se calcularon los términos de trabajo

esencial de fractura, w_e y término plástico βw_p para los diferentes EPBC, en cada uno de los espesores y considerando las dos orientaciones principales (paralela al flujo de fundido, MD y transversal al mismo, TD), indicadas en la Fig.1.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis morfológico y microestructural

Se observaron con microscopía de luz polarizada (MLP) cortes microtómicos ($\sim 20 \mu\text{m}$) de la zona central de las placas inyectadas. La MLP reveló que las placas estaban constituidas por una estructura de tipo piel-núcleo, como se puede apreciar en la Fig. 2. Se observa que el espesor de la piel varía en función del espesor de la placa y del contenido de etileno.

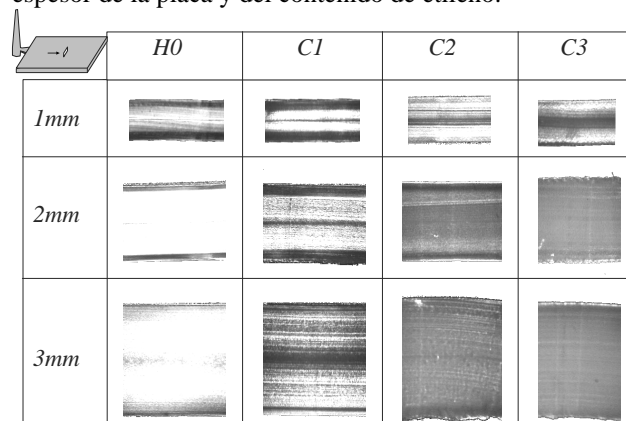


Fig. 2. Microfotografías obtenidas por MLP de la parte central de las placas.

En las placas recocidas se pudo constatar que la estructura piel-núcleo se mantiene inalterada tras el tratamiento térmico, siendo ésta, por tanto, estable térmicamente (ver Fig. 3).

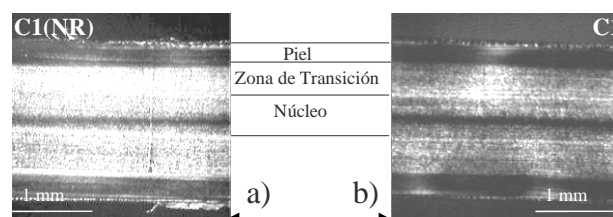


Fig. 3. Microfotografías obtenidas con MLP de una placa de material C1 ($t=2\text{mm}$) sin recocer (a) y recocida (b).

De los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido se obtuvo la entalpía de fusión (ΔH_f) de la zona central de la placa (piel y núcleo) y se calculó un índice de cristalinidad χ_d suponiendo ΔH_{copo} la entalpía de fusión del copolímero 100% cristalino:

$$\chi_d = \Delta H_f / \Delta H_{\text{copo}} = \Delta H_{\text{PP}} * f_{\text{PP}} + \Delta H_{\text{PE}} * f_{\text{PE}} \quad (1)$$

Donde ΔH_{PP} y ΔH_{PE} son respectivamente las entalpías de fusión del PP (148 J/g) y PE (296 J/g) y siendo f_{PP} y f_{PE} sus fracciones en peso correspondientes. Aunque no se dan grandes diferencias en los valores de los índices de cristalinidad entre la piel y el núcleo, se puede apreciar que las curvas no son idénticas, signo de que hay diferencias morfológicas. Estas diferencias pueden deberse a la desigual distribución de espesores lamelares, o por la presencia de diferentes fases cristalinas (monoclínica- α o hexagonal- β)

Tras el tratamiento de recocido se observa un aumento del índice de cristalinidad en ambos piel y núcleo (ver tabla 1).

Tabla 1. Valores de los índices de cristalinidad obtenidos por DSC (χ_d) y WAXS (χ_c) en la piel y el núcleo de las placas, antes y después del recocido.

t (mm)		C1		C2		C3	
		Piel	Núcleo	Piel	Núcleo	Piel	Núcleo
1mm	χ_d	0,64	0,59	0,54	0,53	0,50	0,51
	χ_c	0,63	0,63	0,53	0,57	0,50	0,50
2mm	χ_d	0,63	0,63	0,53	0,57	0,50	0,50
	χ_c	0,59	0,55				
3mm	χ_d	0,61	0,62	0,54	0,58	0,52	0,50
	χ_c						
R1mm	χ_d	0,76	0,68	0,61	0,57	0,54	0,57
	χ_c	0,70	0,69	0,57	0,64	0,57	0,57
R2mm	χ_d	0,70	0,69	0,57	0,64	0,57	0,57
	χ_c	0,65	0,61				
R3mm	χ_d	0,67	0,69	0,58	0,59	0,57	0,57
	χ_c						

Mediante la difracción de rayos X se pudo determinar con mayor exactitud la morfología de las placas. Se analizó la zona central de las placas de 2mm obtenidas con el material C1, tanto en la piel como en el núcleo (recocido y sin recocer).

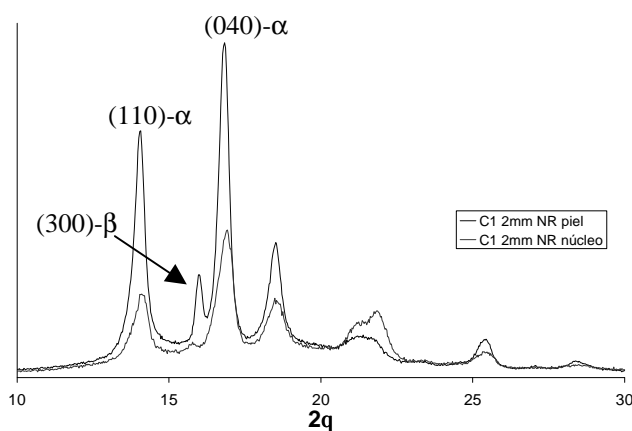


Fig 4. Espectros de difracción de rayos X de la piel y del núcleo del material C1 (2mm) no recocido. En la Fig. 4 se pueden observar los picos correspondientes a los planos cristalográficos (110) y

(040) pertenecientes a la fase monoclínica α y al plano (300) de la fase hexagonal β presentes en la piel, mientras que en el núcleo la fase β es casi despreciable. Idénticos resultados se obtuvieron con las placas recocidas.

Mediante WAXS también se puede calcular un índice de cristalinidad (χ_c) dividiendo la suma de las áreas de los picos por el área total del espectro. En la tabla 1 podemos observar que si bien los valores de χ_c no son idénticos a los obtenidos por DSC (χ_d), si hay una coherencia entre los mismos que ratifica las tendencias encontradas.

La existencia de la estructura piel-núcleo tiene su origen en el proceso de inyección en el cual el polímero fundido es fuertemente cizallado al ser introducido dentro del molde a gran velocidad. Esta tensión de cizalla del flujo de fundido provoca una orientación de las cadenas de polímero. Cerca de las paredes del molde, la combinación de la fuerte cizalla y el enfriamiento rápido hace que se formen estructuras cristalinas orientadas. En el interior de las placas el material tarda más en enfriarse y puede, por tanto, relajarse (modelo de Tadmor [8]). Los espectros de difracción de RX que indican la presencia de fase β en la piel apoyan este modelo ya que en ausencia de agentes de nucleación específicos, como es este caso, esta fase sólo aparece en condiciones de enfriamiento bajo cizalla [9].

Cuando aumenta el espesor del molde, las condiciones de enfriamiento se ven considerablemente alteradas. Los polímeros, en general, son malos conductores del calor, por lo que el enfriamiento del centro es mucho más lento, facilitando los fenómenos de relajación antes de que cristalice. Esto repercute en la morfología cristalina, causando una disminución del espesor de la piel y, por tanto, de la orientación. La presencia de la fase etilénica también facilita la relajación del polímero, disminuyendo la orientación. Además, esta segunda fase favorece una cristalización más uniforme al actuar las interfases como agentes de nucleación. [10].

Cuando las placas son sometidas a un proceso de recocido se observa que los índices de cristalinidad aumentan, lo que indica que ha habido una cierta reorganización de las cadenas poliméricas. Sin embargo, el recocido no parece afectar a la estructura piel-núcleo ni a la fracción de fase β encontrada en la piel, como indicaron los resultados de MLP y WAXS.

Comportamiento a fractura

Lo primero que se observa al ensayar las probetas DDENT es que se dan cinco comportamientos a la fractura diferentes que varían con el espesor, tipo de material y orientación.

- a) Comportamiento frágil: Se produce formación de crazes y una fractura frágil sin apenas deformación plástica.
- b) Inestabilidad dúctil: Se obtiene una pequeña deformación plástica con emblanquecimiento en los alrededores de la entalla pero se produce una propagación inestable de la grieta [11-12] dando un comportamiento frágil.
- c) Post Cedencia: Tras alcanzar la carga de cedencia se produce una propagación estable de las grietas a partir de las entallas. En este caso se cumplen las condiciones establecidas en el protocolo de la ESIS [7] para la aplicación del método EWF.
- d) Enromamiento (blunting): En lugar de producirse una propagación estable de la grieta después de la cedencia, ésta se enroma provocando una mayor absorción de energía. Después se genera una nueva grieta que propaga de forma más o menos estable.
- e) Estricción (Necking): No se produce propagación de grieta sino un paulatino estrechamiento en la zona de proceso con una gran deformación plástica. La fractura se produce como si se tratara de un ensayo a tracción.

Estos tipos de comportamiento a fractura se presentan en la Fig. 5 con las correspondientes curvas carga-desplazamiento.

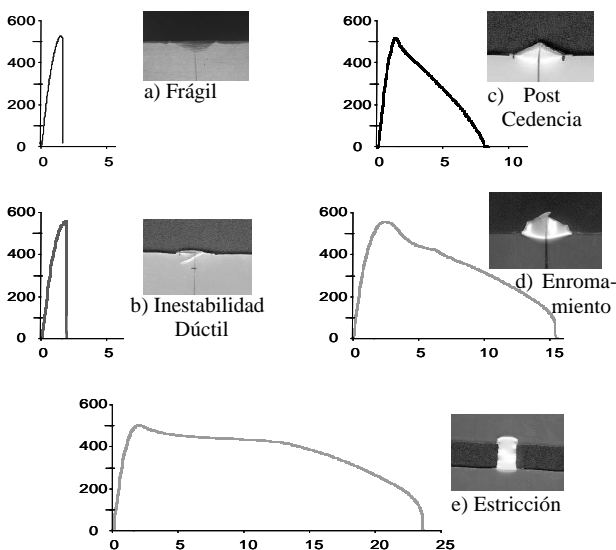


Fig. 5. Diferentes tipos de comportamiento a fractura encontrados en los ensayos de las probetas DDENT.

Se intentó aplicar la metodología del trabajo esencial de fractura a todos los materiales en los casos c), d) y e) aunque sólo pueden ser considerados válidos los resultados del comportamiento de fractura Post Cedencia. El material H0, debido a su comportamiento a la fractura frágil se consideró excluido del marco de aplicabilidad del método EWF. Para cada caso se ensayaron al menos quince longitudes de ligamento (ℓ) diferentes, obteniendo por integración numérica de las curvas carga-desplazamiento el trabajo total de fractura (W_f) absorbido (Fig. 6-a). Se representaron a continuación los diagramas de trabajo específico de

fractura (w_f) vs. ℓ (Fig. 6-b) ajustando por mínimos cuadrados los puntos a la ecuación:

$$w_f = w_e + \beta w_p \ell \tag{2}$$

obteniendo el valor del trabajo esencial de fractura (w_e) en la ordenada en el origen y el término plástico (βw_p) a partir de la pendiente. En la Tabla 2 se indican todos los valores obtenidos.

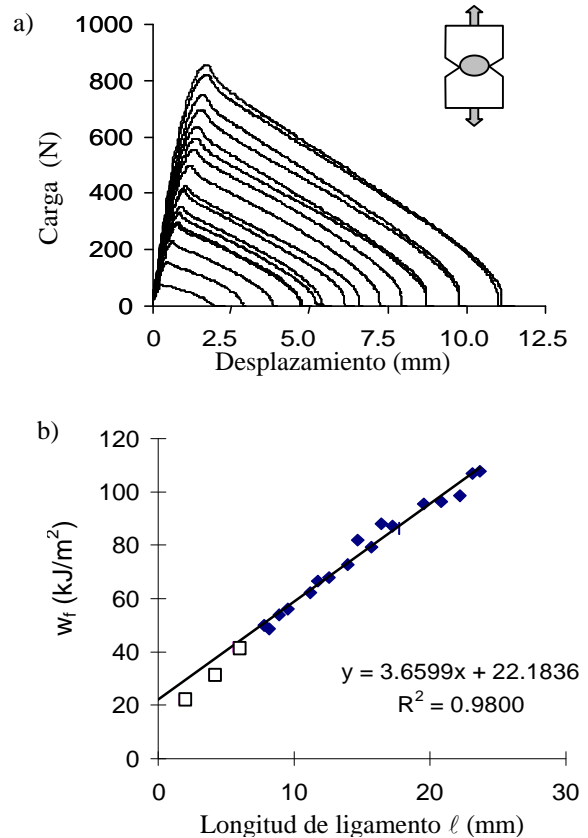


Fig. 6. Cálculo de los parámetros de fractura para el material C3 no recocido (2mm, TD).

a) Curvas carga-desplazamiento para cada longitud de ligamento (ℓ).

b) Ajuste de los puntos w_f vs. ℓ . Los puntos vacíos están considerados fuera del rango de validez al aplicar el criterio de uniformidad tensional recomendado [7].

La influencia del espesor en los parámetros de fractura obtenidos (Tabla 2) varía en función de la orientación. Si consideramos los valores obtenidos en la dirección MD de forma cualitativa, podemos intuir un descenso en w_e y βw_p al aumentar el espesor. En TD los valores no presentan semejante variación, observando incluso un ligero aumento de los parámetros de fractura con el espesor. En la Fig. 7 se muestran representados a modo de ejemplo los valores de w_e y βw_p en MD y TD del material C2 no recocido. Se puede comprobar que los valores tienden a convergir conforme aumenta el espesor. Similares tendencias aparecen también para los materiales C1 y C3.

Tabla 2. Valores de fractura obtenidos por EWF. Los valores con fondo gris oscuro ■ corresponden a fractura con estricción (necking) y los que tienen fondo gris claro ◻ a fractura con enromamiento (blunting).

			NO RECOCIDO		RECOCIDO	
			MD	TD	MD	TD
C1	1mm	w_e (kJ/m ²)	380±60	17±2	250±40	20±2
		βw_p (MJ/m ³)	37±4	6.5±0.2	37±3	5.5±0.2
	2mm	w_e (kJ/m ²)	103±14	22±4	85±11	30±4
		βw_p (MJ/m ³)	26±1	7.3±0.3	24.6±0.8	5.6±0.3
	3mm	w_e (kJ/m ²)	77±14	22±3	26±7	34±3
		βw_p (MJ/m ³)	14.4±0.8	7.8±0.2	13.2±0.6	6.2±0.2
C2	1mm	w_e (kJ/m ²)	214±18	26±2	91±10	19±1
		βw_p (MJ/m ³)	13±1	4.5±0.1	18.1±0.8	3.4±0.1
	2mm	w_e (kJ/m ²)	44±9	39±2	45±3	35±2
		βw_p (MJ/m ³)	13.5±0.6	5.4±0.1	9.4±0.2	4.6±0.1
	3mm	w_e (kJ/m ²)	34±3	36±3	35±2	27±1
		βw_p (MJ/m ³)	8.1±0.2	5.3±0.2	7.1±0.1	5.5±0.1
C3	1mm	w_e (kJ/m ²)	32±5	21±1	41±2	14.6±0.7
		βw_p (MJ/m ³)	12.1±0.3	2.0±0.1	9.7±0.1	1.7±0.1
	2mm	w_e (kJ/m ²)	25±1	22±2	30±2	26±1
		βw_p (MJ/m ³)	6.3±0.1	3.7±0.1	4.8±0.1	2.6±0.1
	3mm	w_e (kJ/m ²)	32±2	28±2	27±1	23±1
		βw_p (MJ/m ³)	3.5±0.1	3.4±0.1	3.1±0.1	2.8±0.1

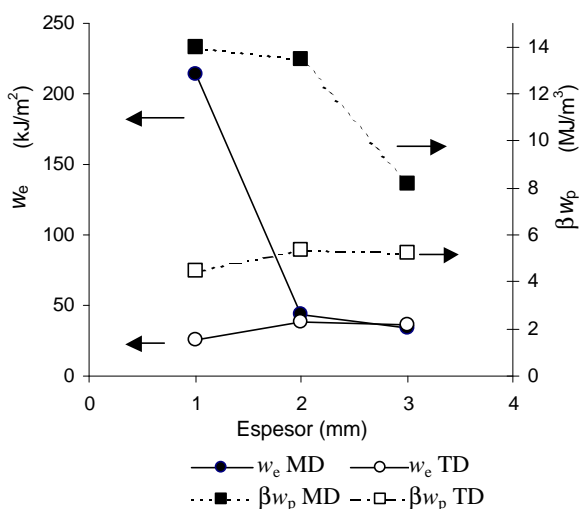


Fig 7 Influencia del espesor en los parámetros de fractura (C2 sin recocer).

Las tendencias observadas parecen ser debidas a la disminución del efecto piel-núcleo. Destacan los altos valores obtenidos en los parámetros de fractura para los casos en MD que presentan un espesor de piel mayor. Para explicar estos valores, consideramos que la morfología de la piel se corresponde con un modelo tipo “shish-kebab” [10]. Según este modelo la piel se describe como si estuviera formada de fibras cristalinas orientadas (“shish”) con otras estructuras cristalinas que crecen perpendicularmente a estas fibras (“kebabs”). El núcleo estaría compuesto por estructuras esferulíticas no orientadas. Las fibras orientadas en la piel influyen en la propagación de la grieta, como se intuye en el esquema propuesto en la Fig. 8. Según este

modelo de fibras orientadas, la propagación de la grieta en TD no sólo no se ve obstaculizada por la piel orientada sino incluso favorecida. Podríamos, por tanto, esperar una tendencia ascendente de los parámetros de fractura con el espesor, pero no es así, como se observa en la Tabla 2. Una posible explicación se puede encontrar en la mayor tenacidad de la fase β presente en la piel que compensaría el efecto de las fibras orientadas paralelamente a la propagación de la grieta.

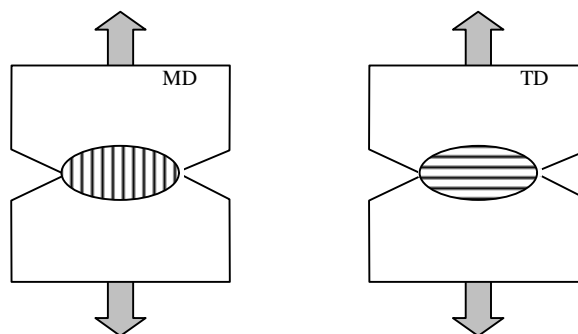


Fig. 8. Esquema de la orientación de la piel en la zona de fractura.

Por otro lado, la presencia de cantidades pequeñas de etileno ha permitido evitar el fenómeno de inestabilidad dúctil característico del iPP homopolímero. Además, se observa que al aumentar el contenido de etileno se produce una disminución del término plástico (βw_p) para los tres espesores. Esta evolución se entiende al tener en cuenta que el polietileno, en general, es menos tenaz que el PP en las mismas condiciones de ensayo. Por tanto, al aumentar

la fracción de etileno, es lógico encontrar una disminución de la energía absorbida por deformación plástica.

Tras el tratamiento térmico, se observa que se mantienen las tendencias de w_e y β_{wp} encontradas en MD y TD, justificadas por la estructura piel orientada - núcleo. Esta estructura, al ser de naturaleza cristalina, no se ha visto afectada por el recocido.

En la Tabla 2 se aprecia que se da una reducción generalizada del término plástico tras el recocido. El aumento de la cristalinidad observado en la caracterización morfológica puede haber influido disminuyendo la fracción de moléculas de enlace entre las estructuras cristalinas. El resultado sería una menor capacidad para transmitir tensiones y, por tanto, una disminución de la energía absorbida en el proceso de deformación y fractura [13]. Cabe destacar que han desaparecido los casos de estricción y han disminuido los casos de enrocamiento.

5. CONCLUSIONES

El proceso de inyección genera una estructura piel-núcleo que se ve influida, entre otros parámetros, por el espesor y el contenido de etileno.

Las diferencias entre la piel y el núcleo son notables. La piel, fuertemente orientada, presenta estructuras cristalinas correspondientes con las fases α y β . El núcleo no está orientado y sólo presenta fase α .

La técnica del EWF permite caracterizar casi todos los casos que presentan fractura dúctil. El modelo estructural propuesto para la piel y el núcleo de las placas permite explicar la evolución de los parámetros de fractura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida del ministerio de Ciencia y Tecnología a través del proyecto MAT-2000-1112. J. Gámez-Pérez agradece al MCED la concesión de una beca predoctoral.

REFERENCIAS

1. Ferrer-Balas, D., M.L. Maspocho, A.B. Martínez, y O.O. Santana, "Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films". *Polymer*, **42(4)**, p. 1697 (2001).
2. Ferrer-Balas, D., M.L. Maspocho, A.B. Martínez, E. Ching, R.K.Y. Li, and Y.-W. Mai, "Fracture Behaviour

of Polypropylene films at different temperatures: assessment of the EWF parameters" *Polymer*, **42(6)**, p. 2665 (2001).

3. Cotterell, B. y J.K. Reddel, "The Essential Work of Plane Stress Ductile Fracture." *International Journal of Fracture*, **13**, p. 267 (1997).
4. Mai, Y.W. y B. Cotterell, "On the essential work of ductile fracture in polymers." *International Journal of Fracture*, **32**, p. 105 (1986).
5. Karger-Kocsis, J. y D. Ferrer-Balas, "On the plane-strain essential work of fracture of polymer sheets." *Polymer Bulletin* **46**, p. 507 (2001).
6. Monedero, M.T., J. Gámez-Pérez, J.I. Velasco, y M.L. Maspocho, "Efecto del recocido en films de PET sobre el comportamiento a la fractura." *Anales de Mecánica de la Fractura*, **19(A)**: p. 175 (2002).
7. Clutton, E., "Essential Work of Fracture", en "Fracture Mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites", D.R. Moore, A. Pavan, y J.G. Williams, Editors. Elsevier Science, Ltd.: Oxford. p. 177 (2001).
8. Tadmor, Z., "Molecular Orientation in Injection Molding." *Journal. of Applied. Polymer Science*, **18**, p. 1753 (1974).
9. Varga, J., Review: "Supermolecular structure of isotactic polypropylene". *Journal of Material Science*, **27**, p. 2557 (1992).
10. Fujiyama, M., "Higher order structure of injection-molded polypropylene", en "Polypropylene, structure and morphology", J. Karger-Kocsis, Editor. Chapman & Hall: London. p. 2739 (1995).
11. Maspocho, M.L., J. Gamez-Perez, A. Gordillo, M. Sánchez-Soto, y J.I. Velasco, "Characterisation of injected EPBC plaques using the essential work of fracture (EWF) method". *Polymer*, **43** p. 4177 (2002).
12. Maspocho, M.L., D. Ferrer, A. Gordillo, y O.O. Santana, "Effect of the specimen dimensions and the test speed on the fracture toughness of iPP by the essential work of fracture (EWF) method." *Journal of Applied Polymer Science* **73**, p. 177 (1999).
13. Karger-Kocsis, J., "Fracture and fatigue behaviour of semicrystalline polymers as a function of microstructural and molecular parameters", en "Structure Development during Polymer Processing" A.M. Cunha y S. Fakirov, Editors., Kluwer Academic, Dordrecht (1999).