

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

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

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

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

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

1. INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

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

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

2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

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

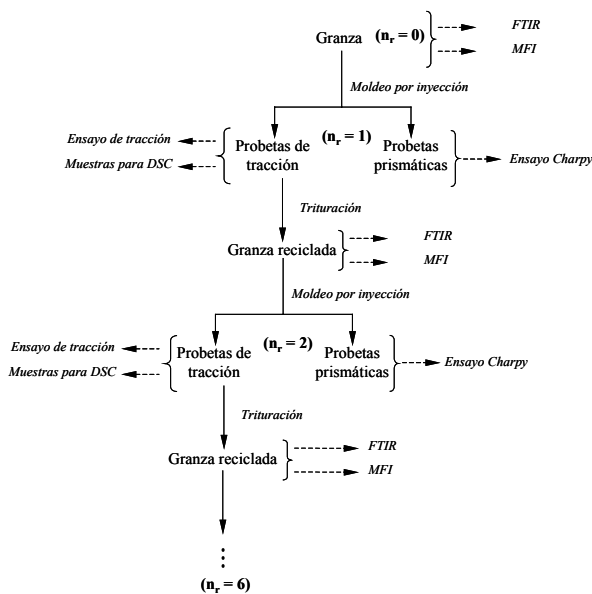


Fig. 1. Esquema del ciclo de reciclaje.

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

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

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

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

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

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

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

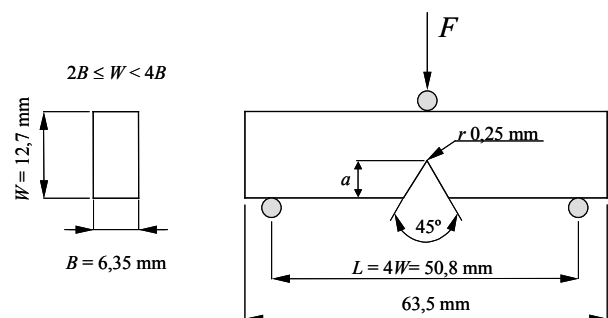


Fig. 2. Probeta SENB (*Single Edge Notched Bend*) para ensayos de fractura.

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

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

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

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

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

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

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

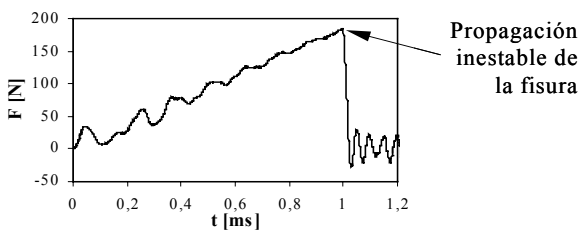


Fig. 3. Curva experimental de impacto $F-t$ típica de todos los materiales investigados.

Como se ha señalado anteriormente se realizó el ensayo sobre una serie de probetas con diferentes longitudes de fisura. Los resultados de estos ensayos se representaron en dos gráficos; por un lado $F_{max} L/BW^{3/2}$ en función de $1/Y(a/W)$, y por otro U_c en función de $BW\phi$. La representación gráfica de estos resultados experimentales son teóricamente dos líneas rectas cuyas pendientes representan los valores de K_{Ic} y G_{Ic} respectivamente, siendo ambos valores independientes

de la longitud de la fisura. En la Fig. 4 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para el VPP.

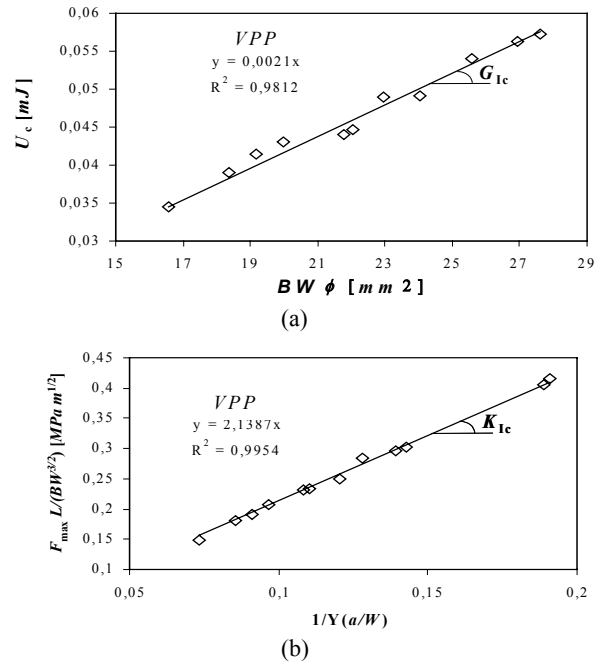


Fig. 4. Representaciones lineales de los resultados del VPP para el cálculo de K_{Ic} (a) y G_{Ic} (b).

Como se observa en la Fig. 5 los valores de la tenacidad y la energía de fractura a impacto, K_{Ic} (Fig. 5.a) y G_{Ic} (Fig. 5.b) respectivamente, disminuyen con el número de ciclos de reciclaje (n_r) [3]. Las diferencias entre los materiales son pequeñas, pero se aprecia la tendencia a la baja de ambos parámetros (K_{Ic} y G_{Ic}) con el aumento del número de ciclos de reciclaje.

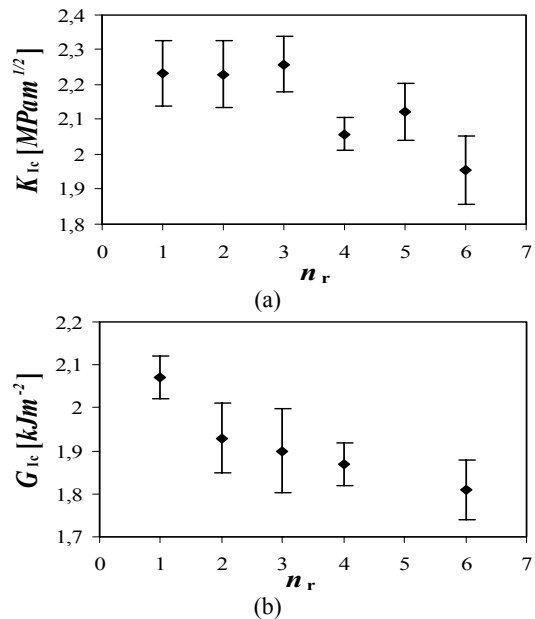


Fig. 5. Efecto del número de ciclos de reciclaje (n_r) sobre la tenacidad (K_{Ic}) (a) y la energía de fractura (G_{Ic}) (b).

Para explicar las diferencias entre el *VPP* ($n_r=1$) y el *RPP* ($n_r=6$) de una forma cualitativa es necesario analizar los mecanismos de deformación y fractura de cada uno de los materiales. La observación de las superficies de fractura en el microscopio electrónico de barrido muestra que ambos materiales (*VPP* y *RPP*) desarrollan los mismos micromecanismos de deformación y fractura. En la Fig. 6 se muestra la superficie de fractura de una probeta de *VPP*. La micrografía revela que la superficie es relativamente lisa y de apariencia frágil. No obstante, se observa la existencia de una zona deformada plásticamente localizada en la punta de la fisura (r_y). Gensler [6] demostró que cuando la velocidad de aplicación de carga se encuentra entre 50 mm/s y 1 m/s , rango en el que se encuentra la velocidad de impacto utilizada en este trabajo, la zona deformada plásticamente consiste en un conjunto de *crazes* dispersas homogéneamente. La formación de esta zona deformada plásticamente ocurre durante la aplicación de la carga de impacto, es decir, antes de que la fisura se propague. Cuando r_y llega a un tamaño crítico se produce la propagación inestable de la fisura mediante la rotura de la estructura fibrilar de las *crazes*.

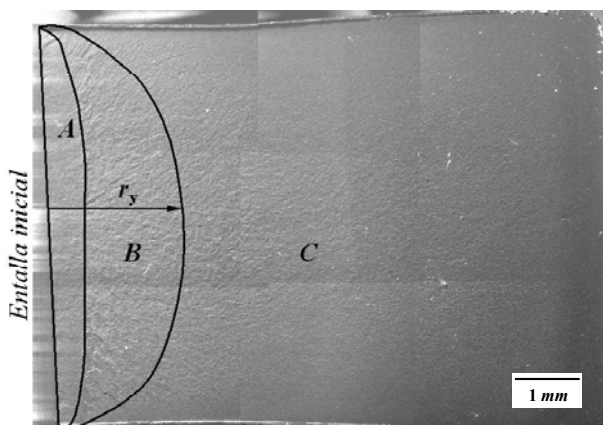


Fig. 6. Superficie de fractura en el que se distinguen tres zonas; la zona de inducción a la fractura (**A**), la zona rugosa (**B**) y la lisa (**C**). La región compuesta por **A** y **B** representan la zona deformada plásticamente (r_y).

La superficie de fractura resultante se puede dividir en tres zonas. En la Fig. 7 se muestra en detalle cada una de las zonas, estas micrografías corresponden al *VPP*, y no presentan diferencias con las observadas en el *RPP*. La zona contigua a la fisura inicial (**A**) se denomina zona de inducción de la fractura [7], y es aquí donde se acelera la fisura para provocar la rotura frágil del material. En esta zona la superficie presenta una topografía en forma de parches generada por la rotura de la estructura fibrilar de las *crazes* (Fig. 7.a). A continuación viene la zona rugosa (**B**). Como se puede observar en la Fig. 7.b, la topografía de la superficie de fractura en esta zona es mucho más rugosa que en la zona de inducción de la fractura, lo que está asociado a la propagación de la fisura a través de *crazes* a diferentes posiciones [6]. La suma de estas dos zonas representa la extensión de r_y . Finalmente se

encuentra la zona lisa donde la propagación de la fisura sucede sin deformación plástica (**C**).

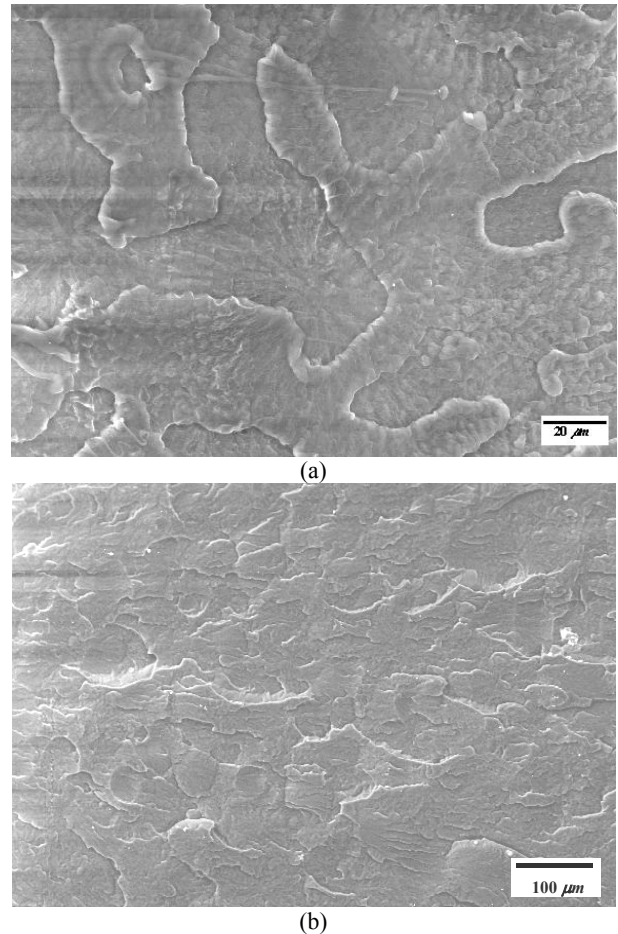


Fig. 7. Topología de la superficie de fractura en la zona de inducción a la fractura (a) y en la zona rugosa (b). Estas micrografías corresponden al *VPP*, y no presentan diferencias con las observadas en el *RPP*.

El análisis fractográfico ha demostrado que el principal mecanismo de deformación y fractura en ambos materiales es el *crazing*, que la deformación se desarrolla en una zona localizada en la punta de la fisura inicial, y que la propagación inestable de la fisura no implica ningún otro mecanismo de deformación. Por lo tanto, la diferencia de propiedades mostrada por el *VPP* y el *RPP* (Fig. 5) no se puede justificar únicamente por los micromecanismos de deformación y fractura. Donde sí se han observado diferencias es en el tamaño de la zona deformada plásticamente (r_y), siendo la r_y del *VPP* mayor que la del *RPP* [3].

El mayor tamaño de la zona deformada plásticamente (r_y) del *VPP* se debe a su menor tasa de cristalinidad (X_c), ya que a menor X_c mayor es la cantidad de material amorfo en el que las *crazes* pueden nuclear [8, 9], y consecuentemente r_y aumenta. Además, X_c también tiene un efecto indirecto sobre r_y , ya que cuanto menor es la cristalinidad menor es también el límite elástico (σ_y) [2]. Cuando se utiliza un modelo

puramente elástico para describir el estado tensional alrededor de la punta de una fisura (σ), el resultado es que σ tiende a infinito según se aproxima a la punta de la fisura [8]. Esto implica que todo el material que se encuentra en la zona de la solución elástica para la cual la tensión es superior al límite elástico (σ_y) estará deformado plásticamente (Fig. 8). Este modelo explica de manera simplificada la dependencia de r_y con respecto a σ_y , según la cual la zona deformada plásticamente por *crazing* es mayor cuanto menor es el límite elástico del material [7].

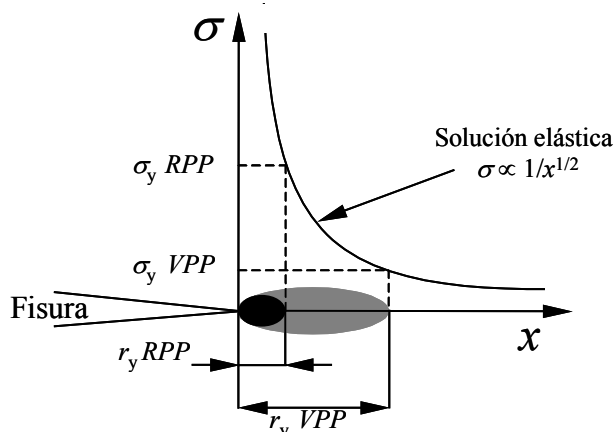


Fig. 8. Representación esquemática de la dependencia del tamaño de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura (r_y) con respecto al límite elástico (σ_y), en la que se puede apreciar el efecto del menor límite elástico del VPP.

Para explicar el efecto del tamaño de r_y sobre la tasa crítica de liberación de energía (G_{Ic}), hay que recordar que los procesos de nucleación, crecimiento y fractura de las *crazes* son mecanismos que disipan energía [9, 10], por lo que cuanto mayor es el volumen deformado por *crazing* mayor es la energía absorbida durante la fractura del material [11]. Además, el mayor peso molecular del VPP también juega a su favor, ya que cuanto más largas son las moléculas mayor es el alargamiento a rotura que puede soportar la estructura fibrilar de las *crazes* [12], y la cantidad de energía disipada es también mayor. La suma de estos dos factores hace que el VPP presente un mayor valor de G_{Ic} .

El mayor valor de K_{Ic} del VPP se justifica por dos fenómenos diferentes; su mayor tamaño de r_y y peso molecular. Una zona deformada plásticamente más grande implica un mayor número de *crazes*. Por lo tanto, la carga externa se reparte entre un mayor número de ellas, y hace que para romper la estructura fibrilar sea necesario una carga externa superior, con el consecuente aumento de K_{Ic} [13]. Además, las microcavidades generadas durante la nucleación de las *crazes* reducen el nivel de restricción de la deformación, relajando la concentración de tensiones [11]. Por lo tanto, cuanto más numerosas son las *crazes* mayor será K_{Ic} .

Como se ha comentado anteriormente, el tercer factor que influye sobre la mayor tenacidad del VPP es su mayor peso molecular. Por un lado el efecto se debe a la menor tasa de cristalinidad desarrollada por los materiales de alto peso molecular, que se traduce en un mayor volumen de material deformado por *crazing* [14]. Pero existe también un efecto directo que es la mayor resistencia de la estructura fibrilar de los materiales con altos pesos moleculares [12, 15, 16]. La densidad de moléculas de enlace de la estructura aumenta con el peso molecular, y es este mayor nivel de puntos de conexión el que confiere una mayor resistencia a las *crazes*, mejorando la tenacidad del material.

Existen numerosos trabajos de investigación [17, 18, 19] que argumentan la importancia de la estructura esferulítica en el control de la fractura del PP. Muchos de los trabajos, guiados por la creencia de que puede existir una equivalencia con el efecto del tamaño de grano en los materiales metálicos, se centran en el análisis del tamaño esferulítico. No obstante, el efecto del tamaño esferulítico es difícilmente separable del resto de los parámetros microestructurales tales como la tasa de cristalinidad, el espesor laminar o la densidad de moléculas de enlace [11]. En un estudio realizado por Ouederni [18], y en el que se tienen en cuenta simultáneamente todos estos parámetros, se demuestra que el factor que controla la fractura del PP no es el diámetro esferulítico, sino la estructura interna de las esferulitas. Los resultados del presente trabajo confirman lo demostrado por Ouederni, ya que el PP con menor tamaño esferulítico, el RPP, presenta la tenacidad más baja. Debe tenerse en cuenta que los resultados obtenidos sugieren que el RPP posee una estructura intraesferulítica menos resistente debido a la menor densidad de moléculas de enlace, como consecuencia de su menor peso molecular.

CONCLUSIONES

Pequeñas variaciones en el peso molecular y/o en la tasa de cristalinidad tiene consecuencias en el comportamiento a fractura del polipropileno, lo que se detecta mediante los parámetros característicos de la Mecánica de la Fractura (K_{Ic} y G_{Ic}). Por lo tanto, la principal conclusión de este proyecto es que los parámetros de la Mecánica de la Fractura son muy sensibles a las variaciones microestructurales, y que es una técnica eficaz para caracterizar la degradación del polipropileno inducida por el reciclaje mecánico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a todos los componentes del Centre Català del Plàstic su colaboración en la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Hinsken, H., Moss, S., Pauquet, J. R. y Zweifel, H., "Degradation of polyolefins during melt processing", *Polym. Degrad. Stab.*, 34, 279-293 (1991).
- [2] Aurrekoetxea, J., Sarrionandia, M. A., Urrutibeascoa, I. y MasPOCH, M. Ll., "Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene", *J. Mater. Sci.*, 34, 511-526 (2001).
- [3] Aurrekoetxea, J., Sarrionandia, M. A., Urrutibeascoa, I. y MasPOCH, M. Ll., "Fracture behaviour of virgin and recycled isotactic polypropylene", *J. Mater. Sci.*, 36, 5073-5078 (2001).
- [4] Grelmann W., Seidler, S. y Hesse, W. "Procedure for determining the crack resistance behaviour using the instrumented Charpy impact test" en *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*, (Ed. Grelmann, W. y Seidler, S.), Springer, Berlin, 2001, pp 69-104.
- [5] Williams, J. G., "Fracture mechanics of Polymers", Ellis Horwood Limited, Chichester, 1987, pp.21-61.
- [6] Gensler, R., Plummer, C. J. G., Grein, C. y Kausch, H. H., "Influence of the loading rate on the fracture resistance of isotactic polypropylene and impact modified isotactic polypropylene", *Polymer*, 41, 3809-3819 (2000).
- [7] Tjong, S. C., Shen, J. S., y Ly, R. K. Y., "Morphological behaviour and instrumented dart impact properties of β -crystalline-phase polypropylene", *Polymer*, 37, 2309-2316 (1997).
- [8] Pascoe, K. J., "General Fracture Mechanics" en *Failure of Plastics* (Ed. Brostow, W. y Corneliussen, R. D.) Hanser, Munich, 1986, pp. 119-143.
- [9] Friedrich, K., "Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics" en *Crazing in Polymers*, (Ed. Kausch, H. H.) Springer-Verlag, Berlin, 1983, pp. 225-274.
- [10] Jancar, J., DiAnselmo, A., DiBenedetto, A. T. y Kucera, J., "Failure mechanics in elastomer toughened polypropylene", *Polymer*, 34, 1684-1694, (1993).
- [11] Sugimoto, M., Ishikawa, M. y Hatada, K., "Toughness of polypropylene", *Polymer*, 36, 3675-3682, (1995).
- [12] Greco, R. y Ragosta, G., "Isotactic polypropylenes of different molecular characteristics: influence of crystallization conditions and annealing on the fracture behaviour", *J. Mater. Sci.*, 23, 4171-4180 (1988).
- [13] Karger-Kocsis, J., "Microstructural aspects of fracture in polypropylene and its filled, chopped and fiber mat reinforced composites" en *Polypropylene Structure, blends and composites: Composites Vol. 3*, (Ed. Karger-Kocsis, J.) Chapman & Hall, London, 1995, 142-201.
- [14] Ibadon, A. O., "Fracture mechanics of polypropylene: Effects of molecular characteristics, crystallisation conditions and annealing on morphology and impact performance", *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 2657-2661 (1998)
- [15] Ishikawa, M., Ushui, K., Kondo, Y., Hatada K. y Gima S., "Effect of tie molecules on the craze strength of polypropylene", *Polymer*, 37, 5375-5379 (1996).
- [16] Kinloch, A. J. y Young, R. J., "Fracture Behaviour of Polymers", Applied Science Publishers, Londres, 1983, pp. 147-181.
- [17] Friedrich, K., "Analysis of crack propagation in isotactic polypropylene with different morphology", *Progr. Colloid Polymer Sci.*, 64, 103-112 (1978).
- [18] Ouederni, M. y Phillips, P. J., "Influence of morphology on the fracture toughness of isotactic polypropylene", *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 33, 1313-1322 (1995).
- [19] Way, J. L., Atkinson, J. R. y Nutting, J., "The effect of spherulite size on the fracture morphology of polypropylene", *J. Mater. Sci.*, 9, 293-299 (1974).