

DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA POR DIFERENTES METODOLOGÍAS DE UN PLA CON COMPORTAMIENTO DÚCTIL

J. Oropeza⁽²⁾, C. Rodríguez⁽¹⁾, J. Belzunce⁽¹⁾, O. O. Santana⁽²⁾, M. Ll. Maspoch⁽²⁾

⁽¹⁾Escuela Politécnica Superior de Ingeniería de Gijón, Universidad de Oviedo.
Campus de Viesques, 33203 Gijón, España

⁽²⁾Centre Català del Plàstic – Universitat Politècnica de Catalunya. c/ Colom, 114 –08222 Terrassa. España
E-mail: Maria.lluisa.maspoch@upc.edu

RESUMEN

Se ha evaluado la aplicabilidad de la técnica del Trabajo Esencial de Fractura (EWF) en geometría SENB como método alternativo al concepto y metodología de Integral J. Para ello fue empleado un Poli(Ácido Láctico) amorfo sometido a un tratamiento térmico de rejuvenecimiento para favorecer su comportamiento dúctil. Los resultados demuestran que la técnica de EWF puede ser empleada como una metodología alternativa y sencilla con la que se puede determinar el valor, en condiciones de deformación plana, de J_0 según lo establecido en el protocolo ESIS 2000 y norma ASTM E813-87. Para la validación del rango de longitudes de ligamento a emplear se considera como válida la solución para geometría SENB del *Slip-line field* con una tolerancia de alrededor un 10%.

PALABRAS CLAVE: Poli(Ácido Láctico), Trabajo Esencial de Fractura, Integral J.

The applicability of the Essential Work of Fracture (EWF) in SENB geometry as an alternative to the concept and methodology of Integral J has been assessed. An amorphous Poly (lactic acid) with a deaging heat treatment in order to promote a ductile behavior has been used. The results demonstrate that the EWF technique can be used as an alternative, simple methodology to determine the value in plane strain conditions of J_0 according to ESIS 2000's protocol and ASTM E813-87 normalization. Validation of the ligament range to be used in the analysis, the SENB solution of the Slip-line field theory could be use with a 10% of tolerance.

KEY WORDS: Poly(Lactic Acid), Essential Work of Fracture, J-Integral.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el Poli(Ácido Láctico) (PLA) se presenta como alternativa para sustituir ciertos polímeros derivados de combustibles fósiles empleados en aplicaciones donde la proporción de residuos post-consumo es elevada, como por en el sector del envase y embalaje. Se sintetiza a partir del ácido L-láctico (proveniente de la fermentación del almidón) y se caracteriza por ser un material semicristalino, con una T_g de alrededor de 60°C y una temperatura de fusión (T_m) cercan a 155°C [1].

El grado de cristalinidad que puede alcanzar viene determinado por la proporción de impurezas de enantiómero D-láctico, así como la masa molecular que esté presente. Proporciones de tan sólo un 4 %

mol (típica de los grados comerciales) del enantiómero D reduce su velocidad de cristalización a niveles tales que, en condiciones de procesamiento habituales, el producto es prácticamente amorfo [1].

Debido a la proximidad de su T_g a la temperatura ambiente y las características conformacionales de su cadena, presentan un proceso de envejecimiento físico acelerado que ocasiona una disminución importante en el volumen libre (densificación) así como un aumento en la densidad de enredos moleculares. Ambos factores limitan en gran medida la movilidad molecular, disminuyendo su capacidad de almacenamiento y disipación de energía frente a una sollicitación mecánica, generando una transición de comportamiento dúctil-frágil [2].

Es bien conocido que este fenómeno es un proceso reversible, por lo que puede ser revertido aplicando un tratamiento térmico a temperaturas próximas a su T_g seguido de un enfriamiento brusco. De esta forma la alta movilidad molecular promovida por el calentamiento hace que disminuya en proporción los dominios densificados favoreciendo su comportamiento dúctil [3].

El objetivo de la presente comunicación es la de presentar los resultados obtenidos durante la evaluación del comportamiento a fractura de un PLA “rejuvenecido” en condiciones de deformación plana. Paralelamente se intenta evaluar la aplicabilidad de la técnica del Trabajo Esencial de Fractura (EWF) en geometría SENB.

2. EWF vs. INTEGRAL J

La sencillez de la metodología de trabajo ha sido la razón principal por la que el concepto del EWF ha ganado popularidad sobre todo en la evaluación del comportamiento a fractura de polímeros altamente tenaces y dúctiles, presentándose como una alternativa frente al análisis de integral J. En este caso no se requiere la determinación del inicio de propagación de grieta, con la consecuente interrupción del ensayo [4].

El EWF ha sido propuesto para evaluar el comportamiento a fractura en condiciones de colapso plástico extensivo del sistema. Sugiere que el proceso de fractura, y por tanto el trabajo consumido en el mismo (U_t), puede ser dividido en dos regiones: una interna donde tiene lugar el proceso de fractura en sí (FPZ) y a la que se asocia una componente energética esencial (W_e), dependiente de la sección de ligamento; y una externa (OPZ) donde se distribuyen las grandes deformaciones plásticas generadas por el flujo plástico y que se considera como el término no esencial (W_p), dependiente del volumen de OPZ. De esta forma [5]:

$$W_t = U_t = w_e B l + \beta w_p B l^2 \Rightarrow$$

$$w_F = \frac{U_t}{B l} = w_e + (\beta w_p) l \quad (1)$$

siendo B es el espesor, l la longitud de ligamento y β es el factor de forma de la zona deformada.

La geometría de ensayo DDENT ha sido la más empleada para la aplicación de esta técnica ya que presenta mayor probabilidad de promover la condición de colapso total antes de la propagación de la grieta y mejor reproducibilidad de los resultados [4], sobre todo en condiciones de tensión de plana. Diversos autores han buscado extender la aplicación de la técnica a otras geometrías, principalmente a la comúnmente empleada en estudios de fractura, la SENB en condiciones de deformación plana [5-7].

Williams et al. [8] establece una relación entre el análisis por EWF y el criterio Integral J. Partiendo de la definición de Integral J de acuerdo al protocolo ESIS y del ajuste potencial de la curva R se obtiene:

$$J = A(\Delta a_0 + \Delta a)^N \quad (2)$$

la cual define un crecimiento de grieta una vez iniciada su propagación, de manera que, al cumplirse $\Delta a = 0$ se obtiene el valor de iniciación de grieta J_0 . Para valores pequeños de N y cuando $\Delta a \ll \Delta a_0$, la ecuación (2) se puede aproximar a:

$$J_c = J_0 + N J_0 \cdot \frac{\Delta a}{\Delta a_0} \quad (3)$$

Integrando la ecuación (6) se obtiene

$$\frac{U_t}{B l} = J_0 + \left(\frac{N}{4} \frac{J_0}{\Delta a_0} \right) l \quad (4)$$

Relacionando las ecuaciones (1) y (4) se observa que $J_0 \equiv w_e$.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Se ha empleado un Poli(Ácido Láctico) PLA 2002D de Natureworks® con un contenido de enantiómero D de 4.25 % mol y una densidad de 1.24 g/cm³, otras características de interés se presentan en la **Tabla 1**.

A partir de la granza fueron obtenidas probetas tanto halterio ASTM D-647 tipo I, como prismáticas (espesor, $B = 6.15$ mm; ancho, $W = 12.7$ mm) mediante moldeo por inyección empleando un perfiltérmico entre 180 y 210°C, una presión de inyección de 100 bares y manteniendo la temperatura del molde a 25°C. En estas condiciones se obtuvieron muestras virtualmente amorfas.

Tabla 1. Características técnicas de interés del PLA 200D de Natureworks®.

Parámetro	Valor
Mw (kDa)	212.3
PDI = Mw/Mn	3.06
MFI (210°C/2.16kg)	7.0 ± 0.2
Tg ; Tm (°C)*	64 ; 154
E (GPa)*	3.3 ± 0.2 ^a
σ_y (MPa)*	45.5 ± 2 ^a

*determinaciones sobre probeta inyectada

^a tras tratamiento de rejuvenecimiento

Previo a los ensayos mecánicos realizados, se aplicó un tratamiento térmico de “rejuvenecimiento”: calentamiento a 60°C durante 90 minutos en una estufa de circulación de aire y posterior enfriamiento rápido en agua con hielo ($\approx 0^\circ\text{C}$) durante 10 min. Finalmente secado y atemperado a temperatura ambiente (22°C) durante 50 minutos, tiempo que permitía realizar los ensayos bajo equilibrio térmico sin que se iniciara el proceso de envejecimiento.

Los ensayos fueron realizados en una máquina de ensayos universales GALDABINI SUN 2500. Las determinaciones de los parámetros mecánicos a tracción se realizaron siguiendo la norma ASTM D-638 a una velocidad de movimiento de mordazas de 1 mm/min y temperatura ambiente ($22 \pm 1^\circ\text{C}$)

Para los ensayos de comportamiento a fractura se empleó la geometría SENB aplicando una agudización de la entalla mediante la indentación de una hoja de afeitar con un radio en su punta (ρ) de 0.13µm. Los ensayos fueron realizados en la configuración de flexión por tres puntos, con una distancia entre apoyos (S) de 51 mm (siguiendo la relación propuesta de $S/W = 4$), a temperatura de $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ y una velocidad de desplazamiento de bastidor de 1mm/min.

En el caso del EWF se ensayaron 12 probetas hasta su completa fractura, empleando un rango de longitudes de entalla (a) comprendido $0.3 \leq a/W \leq 0.8$.

El análisis de Integral J se realizó mediante la metodología de múltiple probeta siguiendo el procedimiento sugerido por el protocolo ESIS 2000 [7] y la norma ASTM E813-87. Se ensayaron un total de 12 probetas empleando una entalla cumpliendo la

relación $a/W=0.5$. Tras 24 horas después del ensayo, las probetas ensayadas fueron finalmente “abiertas” mediante impacto. La proporción de grieta estable se determinó haciendo uso de una lupa binocular con plataforma móvil calibrada de apreciación 10^{-3} mm.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La **figura 1** muestra las curvas Carga (P) – Desplazamiento (d) para los ensayos EWF. Se observa que la similitud en la forma de las curvas se mantiene hasta una relación a/W de 0.4, por encima del cual las curvas muestran cruzamientos o comportamientos aparentemente anómalos. La similitud entre las curvas y la proporcionalidad entre ellas en función de la longitud de ligamento (l) son evidencia de que el estado de tensiones durante la propagación de grieta se mantiene uniforme en este rango de l

La **figura 2** muestra una micrografía lateral de la zona externa de proceso (OPZ) generada. Claramente se observa la forma ovalada típica de sistemas poliméricos que presentan un colapso plástico extensivo durante el proceso de fractura y cuyo campo de deformación se puede describir aplicando la teoría de “*Slip-line field*” para la geometría empleada. La aplicación de sus soluciones puede ser empleada para la validación del rango de longitud de ligamento a emplear en el análisis del EWF en geometría SENB [4].

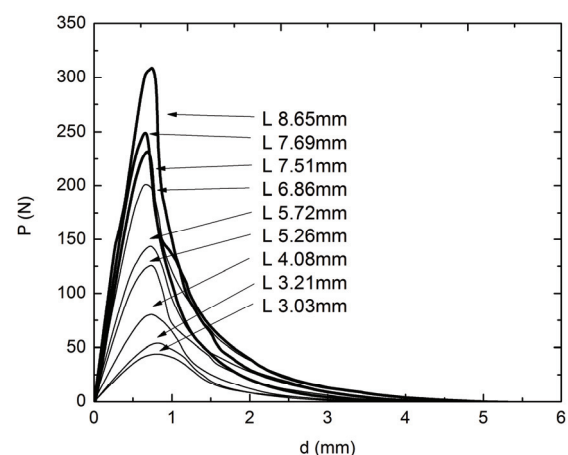


Figura 1. Curvas Carga (P)-Desplazamiento (d). Las curvas destacadas representan aquellas con comportamiento anómalo.

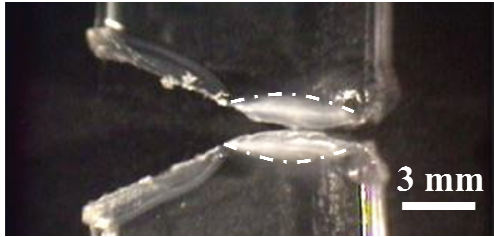


Figura 2. Vista lateral de la zona de proceso tras ensayo.

Dicha teoría propone que al momento del colapso plástico, la carga (P) alcanzada se puede expresar en función de la tensión a la cedencia (σ_y) de la siguiente forma:

$$P = \sigma_y \frac{fB}{S} (W - a)^2 \quad (5)$$

siendo un factor que representa la relación entre el momento plástico de la probeta entallada a una no entallada. Según Wu et al. [9], y para el rango de a/W empleado, f toma valores entre 1.2208 y 1.2606.

La **figura 3** muestra de forma comparativa la solución teórica junto con los puntos experimentales obtenidos. Se aprecia cierta desviación, cuya proporción aumenta conforme l aumenta. No obstante para $l < 6$ mm ($a/W < 0.4$) la desviación es de un 13 % (línea discontinua), aumentando hasta un 30% para valores superiores.

De acuerdo a lo anterior la propagación de grieta se presentaría en condiciones de colapso plástico no extensivo, por lo que el análisis podría quedar invalidado.

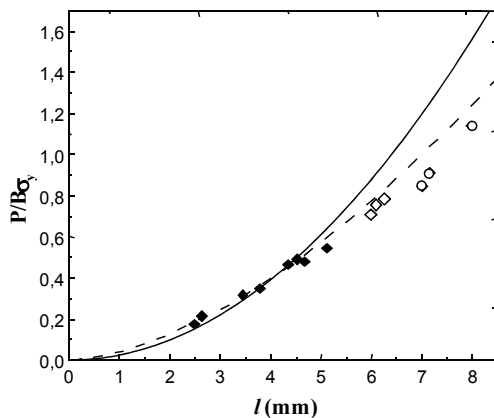


Figura 3. Solución teórica “Slip-line field” para la geometría empleada en el estudio (línea continua).

Evidencias por captura de video durante la realización de los ensayos demostró que para el rango $a/W < 0.4$ presentaban en un 90% de l colapsado previo la propagación de la grieta, siendo apreciablemente menor que para a/W superiores.

Hay que destacar que la solución a la teoría del *Slip-line field* ha sido planteada considerando un comportamiento elastoplástico ideal con un comportamiento similar tanto a tracción como a compresión ($\sigma_{yt} = \sigma_{yc}$), no válido para materiales poliméricos.

La variación de los datos respecto a la solución teórica solo puede ser compensada por una variación en el valor de tensión para colapso plástico tomada como σ_y en este estudio y que pudiera no ser totalmente válida si se toma en cuenta que el mecanismo de deformación en este tipo de material es de formación y propagación de “crazes” [10].

La **figura 4** muestra dos micrografías de la superficie de fractura obtenida para sendas muestras (con y sin tratamiento térmico) sometidas a las mismas condiciones de ensayo.

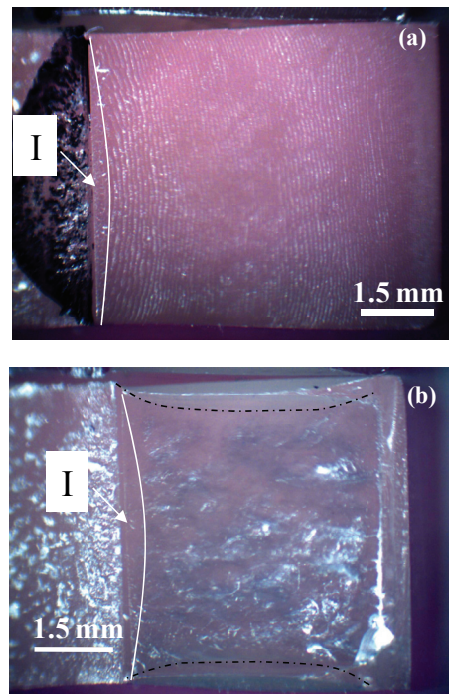


Figura 5. Micrografías de la superficie de fractura tras el ensayo para una muestra: a) sin tratamiento y b) con tratamiento térmico.

En la muestra no tratada (envejecida) (*figura 4a*) se observa una lúnula adyacente a la entalla (zona I), atribuida a una propagación lenta y estable de grieta por ruptura de central de las fibrillas de un “craze precursor”. A continuación se presenta un patrón que asemeja al de las “escamas” de un pez, atribuido a la aparición de un manojito de crazes que se propagan y rompen de forma inestable.

Por el contrario, la muestra “rejuvenecida” (*figura 4b*) además de la lúnula anteriormente descrita, muestra una superficie completa desgarrada, sin evidencias de inestabilidad, e inclusive la típica contracción lateral de sistemas con propagación de grieta lenta y estable.

El grado de estabilidad en el crecimiento de una craze (engrosamiento) viene dictado por la densidad de enredos moleculares [3]. Una disminución en este parámetro promueve mayor estabilidad. Es probable que por efecto del tratamiento de rejuvenecimiento aplicado dicha densidad se vea apreciablemente disminuida, promoviendo un crecimiento estable de craze sin ruptura de fibrilla para las condiciones de ensayo empleadas.

De acuerdo al estudio realizado por Renouf-Glauser et al. [10], la tensión de inicio de craze (σ_c) se ubica alrededor de un 85 % de σ_y (15 % inferior) para un PLA similar al empleado en este estudio, coincidiendo con el valor estimado de acuerdo a la desviación observada en los resultados aquí obtenidos aplicando un ajuste a la solución teórica del *Slip-line field*.

La *figura 6* muestra la representación gráfica del trabajo específico de fractura (w_F) vs l . Se observa un buen ajuste lineal para el rango de l validados por el análisis de plasticidad ($l < 6 \text{ mm}$) obteniéndose un valor de $w_c = 2.0 \pm 0.2 \text{ kJ/m}^2$. En el caso de $l > 6 \text{ mm}$ los valores caen fuera de dicho ajuste, situación similar a lo publicado por otros autores y que ha sido atribuido propagaciones de grieta sin colapso plástico extensivo [4,7].

La *figura 7* presenta la curva J - Δa generada a partir de los ensayos de integral J , así como el ajuste potencial obtenido de los datos considerados dentro del análisis. Es importante acotar que las líneas de exclusión fueron tomadas de acuerdo a lo estable-

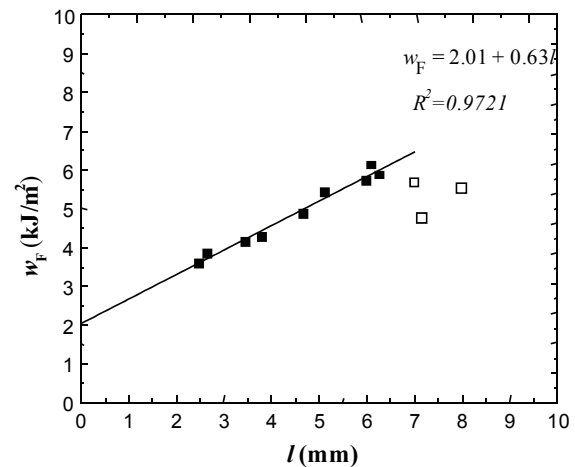


Figura 6. Trabajo específico de fractura en función de la longitud de ligamento.

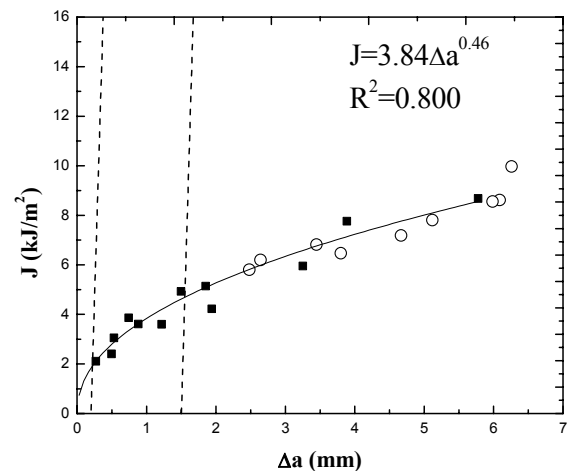


Figura 6. Curva J - Δa y ajuste potencial obtenido. Líneas segmentadas: líneas de exclusión tomadas de acuerdo a ASTM E813-87. Círculos: valores de J a partir de los ensayos de EWF.

cido en ASTM E813-87, ya que las propuestas por ESIS 2000 [8] son excesivamente restrictivas. Propagaciones inferiores a 0.2 mm fueron imposible de obtener dada la incertidumbre a la hora de discernir entre la propagación lenta de grieta o la lúnula de apertura de craze precursor durante el impacto.

Un aspecto a tener en cuenta es la incertidumbre en el uso del concepto de *línea de enroscamiento*, definida por una recta cuya pendiente es proporcional a $2\sigma_y$ considerando una zona de plástica circular en la punta de la grieta. Esta premisa se ve invalidada al

considerar que el mecanismo de deformación principal es la generación un craze precursor, por lo que la zona de deformación ya no sería circular.

Lo anterior, aunado al uso de σ_y en vez de σ_c , sobreestimaría la pendiente de esa línea, generando un valor de J_{BL} (intersección del ajuste potencial con dicha línea), bastante bajo. Es por ello que se ha optado por calcular el valor de J a una propagación de grieta de 0.2 mm (ESIS 2000) y el establecido como equivalente según ASTM E813-87 (**Tabla 2**).

Tabla 2. Valores de J_o (no de inicio) obtenidos por los diferentes métodos de Integral J.

Método	J_o (kJ/m ²)	Δa_o *(mm)	B_{min} (mm)
E813- 87	1.9 ± 0.1	0.224	1.7
ESIS 2000	1.8 ± 0.1	0.2	0.99

* determinado a partir de la relación: $B_{min} = 25J_o/\sigma_y$

Se aprecia una excelente correlación de estos valores con el w_e obtenido, pudiéndose considerar inclusive en estado de deformación plana si se considera el B_{min} y el B empleado en el estudio (6.15 mm).

Por otra parte los valores empleados en la determinación de EWF y extrapolados en el análisis de integral J se ubican de forma razonable, dentro del ajuste potencial obtenido y extrapolado a valores de propagación mayores a los empleados en el análisis de integral J. Este aspecto permitiría considerar que el término no esencial del análisis EWF (βw_p) puede dar una idea de la resistencia a la propagación de una grieta ya iniciada, similar al sentido físico dado al termino dJ/da en el análisis de integral J.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten establecer que el concepto de EWF puede ser empleado como una alternativa sencilla para la determinación del valor de integral J en condiciones de deformación plana. La validación del rango de longitudes de ligamento a emplear en el análisis puede ser establecida no sólo por la “similitud” entre las curvas Carga-Desplazamiento obtenidas de los ensayos, sino también aplicando la solución en geometría SENB para la teoría del *Slip-line field* permitiendo un 10% de desviación respecto al teórico establecido.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación del proyecto MAT 2007-62450.

7. REFERENCIAS

- [1] R. Auras, B. Harte, S. Selke, , *An overview of polylactides as packaging materials*. Macrom. Bioscience, 4(9), 5515-5521 (2004).
- [2] K. Aou, S.L. Hsu, L.W. Kleiner, F-W. Tang, *Roles of conformational and configurational defects on the physical aging of amorphous poly(lactic acid)*. J. Phys. Chem. B111(42), 12322-27 (2007).
- [3] RN Haward, RJ Young (Eds.) “*The physics of glassy polymers*”. 2nd Ed. Chapman & Hall, UK (1997). Pp: 155-212 y 295-341.
- [4] K. Duan, X. Hu, G. Stachowiak, *Modified essential work of fracture model for polymer fracture*. Comp. Sci. and Tech. 66, 3172-78 (2006).
- [5] J. Wu, Y-W, Mai, *The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers*. Polym. Eng. Sci., 36(18) 2275-88 (1996).
- [6] OO. Santana, M.Ll. Maspoch, AB. Martínez *"Plane strain essential work of fracture in SENB geometry at low and high rates of PC/ABS blends."* Polym. Bull., 39(4), 511-8 (1997).
- [7] P. Luna et al., *The application of the essential work of fracture methodology to the plain strain fracture of ABS 3-point bend specimens*. Polymer 44, 1145-50 (2003).
- [8] D.R. Moore, A. Pava, JG Williams (Eds). *"Fracture mechanics testing methods for polymers adhesives and composites."* ESIS Publication 28, Elsevier, Amsterdam (2001) : 119-122.
- [9] S-X Wu, B. Cotterell, Y-W. Mai. *Slip-line field solutions for three-point notch-bend specimens*. Int. J. of Fracture 37, 13-29 (1988).
- [10] A.C. Renouf-Glauser, et al. *The effect of crystallinity on the deformation mechanism and bulk mechanical properties of PLLA*. Biomaterials, 26, 5771-82 (2005).
- [11] Williams, J. (2000). "Introduction to elastic-plastic fracture mechanics." ESIS Publication 28: 119-122.