

**"ESTUDIO DE LA FRACTURA DE MATERIALES COMPUESTOS POR
UNA MATRIZ DE PLASTICO Y PARTICULAS ELASTOMERICAS"**

Memoria presentada por M^a Lluïsa Maspoch Rulduà para
optar al grado de Doctor en Ciencias especialidad
Química.

DEPARTAMENT DE CIENCIA DELS MATERIALS
I ENGINYERIA METAL.LURGICA

E.T.S.E.I.B.

UNIVERSITAT POLITECNICA DE CATALUNYA

BARCELONA, JULIO DE 1992

**5.- MATERIALES
CON MATRIZ
TERMOPLASTICA**

5.-MATERIALES COMPUESTOS CON MATRIZ TERMOPLASTICA

5.1.-INTRODUCCION

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio de los materiales compuestos con matriz de poliestireno.

A diferencia de los composites de matriz termoestable analizados en el capítulo anterior, la fractura del PS se caracteriza por los fenómenos de crazing.

Estos materiales compuestos se han preparado por mezcla directa de PS y SBS mediante un proceso de extrusión-granceado.

La adición de la segunda fase elastomérica (SBS) se realiza con la intención de mejorar la tenacidad a la fractura del PS de la matriz.

Para estudiar la influencia de la fracción en volumen de segunda fase se han preparado mezclas con distintas proporciones de SBS.

Ya se ha comentado que el método estándar para mejorar la resistencia a la fractura del poliestireno es por polimerización de una disolución de PB en estireno monómero obteniéndose los genéricos HIPS. Con este método se consigue una buena adhesión en la interfase partícula-matriz y mediante la inversión de las fases se aumenta la fracción en volumen de partículas al contener éstas subinclusiones de PS. En la figura 5.1 se muestra la morfología de un HIPS comercial. La micrografía de la figura 5.1 se ha obtenido de un corte ultramicrotómico de un HIPS comercial previamente teñido con OsO_4 . La parte oscura corresponde al PB. Se observa la estructura tipo salami de las partículas de segunda fase.

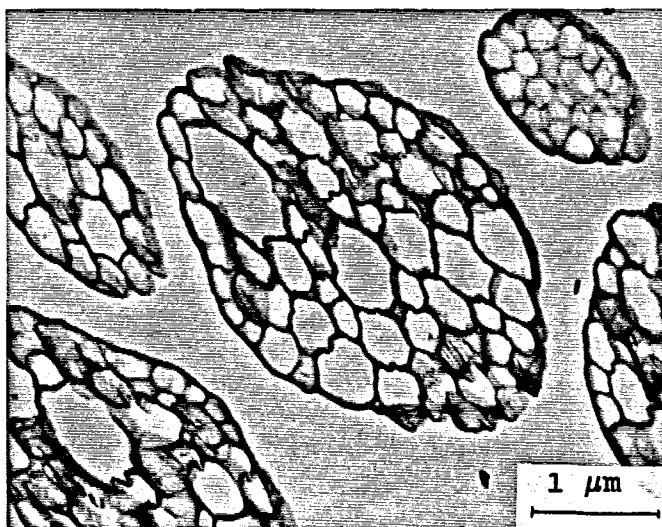


Fig.5.1.-Micrografía MET de un HIPS.

El proceso seguido en este trabajo, simple mezcla mecánica, resulta más simple y económico que el método estándar de preparación de los HIPS.

Las primeras tentativas de mejorar la tenacidad del poliestireno mezclando mecánicamente PB y PS no dieron buenos resultados por la falta de adhesión en la interfase partícula-matriz [100,101,102,103]. La ventaja de utilizar un copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno está en que los bloques de estireno del copolímero pueden actuar en la interfase como puntos de anclaje y proporcionar adhesión entre las partículas y la matriz.

Para preparar estos materiales compuestos se han utilizado dos grados distintos de poliestireno (PS-E y PS-K) que tienen distintos contenidos de lubricante. Como fase elastomérica se ha utilizado un grado comercial de copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS). Este SBS, denominado tipo estrella, consiste en un núcleo de butadieno con cadenas laterales de estireno en distribución radial.

La presentación de los resultados se inicia con la caracterización de los poliestirenos de partida, indicando los correspondientes valores de la masa molecular media, de la temperatura de transición vítrea (T_g) y del índice de fluidez, así como el estudio de la influencia del contenido de lubricante, se presenta también la morfología del SBS. En segundo lugar se presenta la caracterización de los distintos materiales compuestos preparados realizada como en el caso anterior y se incluye además el estudio de la microestructura de las mezclas.

Una vez caracterizados los materiales se procedió a determinar las características mecánicas y a fractura tanto de los poliestirenos sin modificar como de los materiales compuestos preparados.

Para estudiar la influencia de la velocidad de deformación, en algunos casos, los ensayos se han realizado a distintas velocidades de desplazamiento de las mordazas.

Los parámetros de la fractura se han determinado siguiendo el protocolo de norma del European Group on Fracture [69]. Para comprobar la aplicabilidad de dicho protocolo se ha realizado un estudio con tres poliestirenos diferentes, PS-E, PS-K y PS-ARCO. Este último material nos fue suministrado por ARCO en forma de probetas (probetas forma halterio y barras prismáticas de dimensiones según normas ASTM).

En los casos en los que el material no tiene un comportamiento elástico-lineal se han determinado las curvas J-R siguiendo el protocolo de ensayo [84].

Todos los ensayos se han realizado, como mínimo, con cinco probetas de cada material. En los resultados se indica el valor de la media aritmética y de la desviación estándar.

5.2.-DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Caracterización de los materiales de partida

Las masas moleculares medias en peso (\bar{M}_w) y en número (\bar{M}_n) de los poliestirenos se han determinado por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC). El material analizado se extrajo de las probetas inyectadas.

En la tabla 5.1 se resumen los resultados obtenidos y se indica el contenido en lubricante de cada PS caracterizado, este último dato ha sido facilitado por el fabricante.

Tabla 5.1.-Masas moleculares medias.

MATERIAL	% LUBRICANTE	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)
PS-E	5.5	274000	135000
PS-K	0	300000	133000
PS-ARCO	0.35	282000	132000

Se observa que las masas moleculares medias de los tres poliestirenos caracterizados son prácticamente idénticas.

En la figura 5.2 se muestran las curvas de distribución de masas moleculares obtenidas al realizar la GPC. Podemos ver que la distribución de masas moleculares es muy parecida en los tres materiales. Las curvas tienen diferentes alturas porque las concentraciones de las disoluciones inyectadas en la columna cromatográfica no eran iguales.

Podemos concluir que los tres poliestirenos tienen una masa molecular media y una distribución de masas moleculares muy parecidas por tanto no afectarán como variable en nuestro estudio.

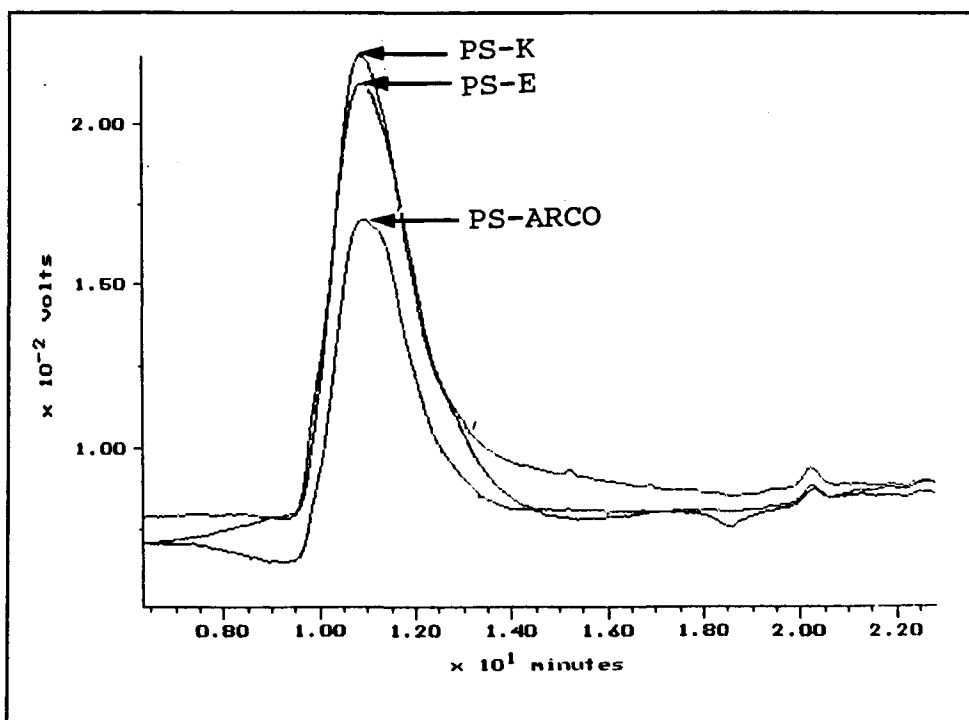


Fig.5.2.-Distribución de masas moleculares.

La temperatura de transición vítrea se ha determinado por análisis térmico diferencial, los resultados obtenidos se indican en la tabla 5.2, en esta tabla se especifica también el contenido de lubricante de cada poliestireno.

Tabla 5.2.- Temperaturas de transición vítrea.

MATERIAL	% LUBRICANTE	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PS-E	5.5	82
PS-ARCO	0.35	103.3
PS-K	0	107.4
SBS	-	-84.6

Los resultados mostrados en la tabla 5.2 indican que la T_g del PS-E es inferior que la del PS-K mientras que el PS-ARCO presenta un valor de T_g muy próximo pero algo inferior al del PS-K. Es decir, el lubricante actúa como plastificante y hace disminuir la T_g del poliestireno. El SBS, como todos los elastómeros, tiene una T_g muy baja.

El índice de fluidez se determinó a diferentes condiciones de ensayo y en la tabla 5.3 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5.3.-Valores del índice de fluidez (MFI).

MATERIAL	MFI (g/10min)		
	200°C/5Kgf	200°C/3.8Kgf	200°C/2.16Kgf
PS-K	3.01	1.92	0.79
PS-E	7.68	5.12	2.00

Observamos que el lubricante provoca un apreciable aumento del índice de fluidez tal como cabía esperar pues la misión del lubricante es aumentar la fluidez del material.

La morfología del SBS se ha examinado por MET. A fin de poder obtener cortes ultramicrotómicos de la granza de SBS se procedió de la siguiente forma:

- a) La granza de SBS se tiñó con OsO_4 .
- b) Una vez teñida se encastó en una resina de poliéster.
- c) Se cortaron trozos del encastado que contenían granza teñida.
- d) Se piramidaron estas porciones.
- e) Finalmente se obtuvieron los cortes ultramicrotómicos.

En la figura 5.3 se muestra una micrografía MET del SBS de partida.

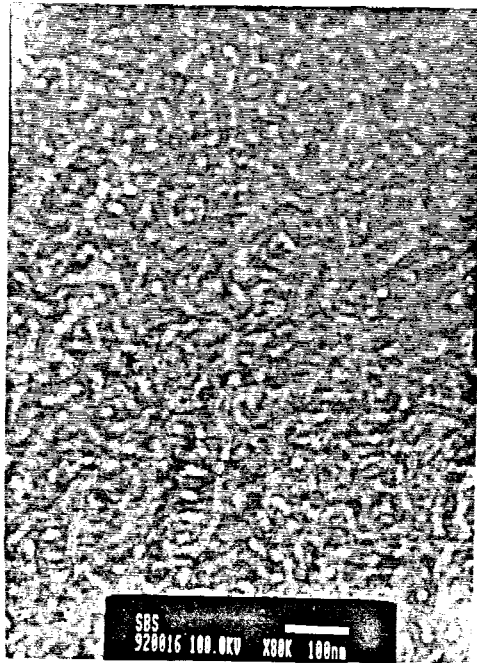


Fig.5.3.-Micrografía MET del SBS.

Tal como se ha indicado en el apartado de materiales el SBS utilizado tiene un contenido en estireno del 30%.

En la figura 5.3, la parte oscura corresponde al butadieno y la parte clara al estireno. El contraste se obtiene porque el OsO₄ se fija a los dobles enlaces del butadieno.

Características de las mezclas

Los materiales compuestos se han obtenido por mezcla mecánica de SBS y PS. En el apartado 3.1.2 se indican todas las mezclas preparadas y la nomenclatura seguida.

Para determinar la masa molecular media en número y en peso de las mezclas se ha procedido igual que con los poliestirenos. Sin embargo, en este caso, al disolver porciones de las probetas en tolueno quedaba un residuo correspondiente al SBS. El líquido sobrenadante correspondía a una disolución del poliestireno presente en el material compuesto con tolueno. Esta disolución se inyectó en la columna cromatográfica y se determinó la masa molecular media del PS.

En la tabla 5.4 se indican los resultados obtenidos.

Tabla 5.4.-Masas moleculares medias.

MATERIAL	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)
E-0	274000	135000
K-0	300000	133000
E-2.5	264000	119000
E-5	271000	127000
E-7.5	264000	118000
E-10	251000	117000
K-10	223000	89000
KII-10	231000	93000

En la tabla 5.4 se indican también las masas moleculares medias de los dos poliestirenos de partida. Se observa que al añadir SBS, la masa molecular media del PS-K disminuye, en tanto que la del PS-E prácticamente no varía. Es decir, que durante el proceso de mezcla se produce una ligera degradación del PS-K provocada por la ausencia de lubricante.

También podemos apreciar que el proceso de regranceado (KII-10) no afecta a la masa molecular media.

De las mezclas K-10 y E-10 se determinó la temperatura de transición vítrea. En la tabla 5.5 se pueden comparar los valores de la T_g de estas mezclas con los valores de los correspondientes poliestirenos sin modificar.

Tabla 5.5.-Temperaturas de transición vítrea.

MATERIAL	E-0	E-10	K-0	K-10
T_g ($^{\circ}$ C)	82	94	107.4	103.7

La tabla 5.5 indica que:

- a) En las mezclas sólo se detecta la T_g del poliestireno. Probablemente la técnica utilizada es poco sensible para detectar la T_g de la fase elastomérica que está presente en la mezcla en una baja proporción.
- b) La adición de SBS al poliestireno que no contiene lubricante (PS-K) produce una disminución de la T_g . Es frecuente que la adición de una fase elastomérica a un polímero vítreo produzca en éste una disminución de la T_g .

- c) La adición de SBS al poliestireno que contiene lubricante (PS-E) produce un aumento de la T_g . Esto se explica teniendo en cuenta que al añadir SBS se disminuye la concentración de lubricante, que como se ha visto actúa de plastificante. Esta disminución en la concentración de plastificante provoca un aumento de la T_g .

Se ha determinado el índice de fluidez de las mezclas obtenidas a partir del PS-E. El ensayo se ha realizado a 200°C y 5 Kgf. En la tabla 5.6 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5.6.-Valores del índice de fluidez determinados a 200°C y 5 Kgf.

MATERIAL	E-0	E-2	EII-2	E-2.5	E-5	E-7.5	E-15
MFI (g/10min)	7.68	7.85	8.83	8.15	7.86	8.77	8.43

En la tabla 5.6 se observa que los valores del MFI de todas las mezclas son muy similares entre sí y con el valor del MFI del PS-E. Esto indica que los materiales han sido bien transformados y por tanto durante los procesos de extrusión-granceado y de inyección no han sufrido degradación.

Posteriormente se pasó a estudiar la morfología de los distintos materiales compuestos mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET).

En la figura 5.4 se muestra una micrografía MET de la mezcla E-2.5. En ella se puede observar una partícula de SBS con detalle.

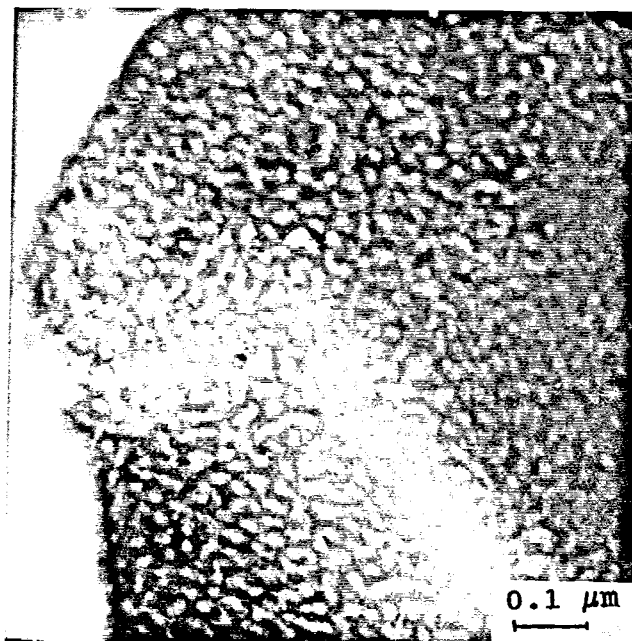


Fig.5.4.- Micrografía MET del composite E-2.5.

Detalle de una partícula.

Si se comparan las micrografías de las figuras 5.3 y 5.4, se observa que la morfología de las partículas es igual a la presentada por el SBS de partida (figura 5.3). Es decir, que durante el proceso de extrusión-granceado no se ha variado la morfología del SBS. Durante la mezcla no se generan subinclusiones de poliestireno en el interior de las partículas de SBS.

En la figura 5.5 se presentan las micrografías MET de las mezclas E-2, E-5, E-7.5 y E-10.

De la observación de las micrografías de la figura 5.5 se desprende que:

- a) Las partículas de SBS tienen formas irregulares en todas las mezclas.
- b) Durante el proceso de mezcla se ha producido una disgregación del SBS generada por la alta cizalla.

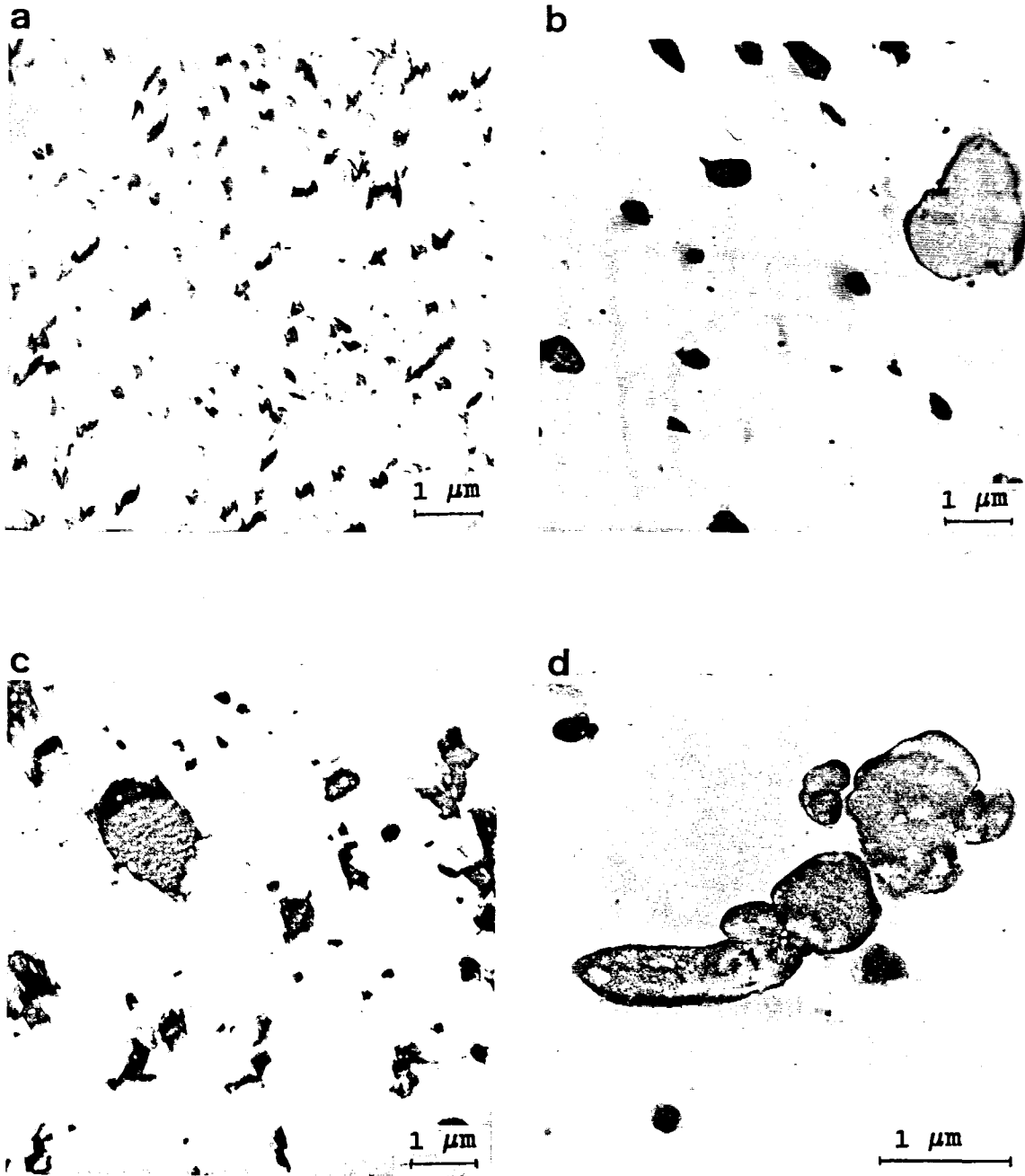


Fig.5.5.-Micrografías MET de las mezclas:

- a) E-2
- b) E-5
- c) E-7.5
- d) E-10

- c) Los tamaños de las partículas resultantes son diferentes para cada mezcla debido a que la viscosidad de la mezcla va variando dependiendo de la cantidad de SBS añadido tal como indican los valores del índice de fluidez.
- d) Hay una buena adhesión en la interfase partícula-matriz. El SBS posee cadenas de estireno distribuidas radialmente alrededor de un núcleo de butadieno. Estas cadenas de estireno pueden injertarse o alearse con el poliestireno de la matriz durante el proceso de mezcla y como resultado dar un buen grado de adhesión en la interfase entre las partículas y la matriz.

Cuando las mezclas se prepararon con PS-K, que no contiene lubricante, se obtienen morfologías parecidas a las presentadas por las mezclas con PS-E. La única diferencia está en el tamaño de las partículas. (figura 5.6).



Fig.5.6.-Micrografías NET de las mezclas:

a) K-10

b) E-10

En la figura 5.6 se observa que la morfología del material K-10 es muy parecida a la del E-10, y se intuye que en la mezcla K-10 las partículas son de mayor tamaño que en la mezcla E-10.

Para determinar con mayor exactitud el tamaño medio de las partículas, así como la fracción en volumen de segunda fase se analizaron micrografías MET de las diferentes mezclas con la ayuda de un analizador automático de imágenes.

Se analizaron, como mínimo, 5 micrografías MET de cada una de las mezclas.

La distribución de partículas fue uniforme en todas las mezclas (figura 5.7).

El analizador automático de imágenes analiza una señal que es proporcional al nivel de gris de los constituyentes de la mezcla. Tal como se observa en las micrografías de la figura 5.7, las partículas pueden tener diferentes niveles de gris. Además la matriz presenta a veces alguna raya (gris) producida al cortar la muestra, puesto que la obtención de cortes ultramicrotómicos en este tipo de materiales es bastante difícil. Por todo esto, al analizar directamente las micrografías MET se cometía bastante error. Dependiendo de como se binarizara la imagen se dejaban de contar partículas, o se incluía en el contaje partes oscuras de las micrografías que no correspondían a partículas.

Para evitar estos problemas se procedió a reproducir manualmente sobre papel vegetal las micrografías a analizar. Se obtuvieron así imágenes nítidas como las mostradas en la figura 5.8, que fueron utilizadas para realizar el contaje de partículas.

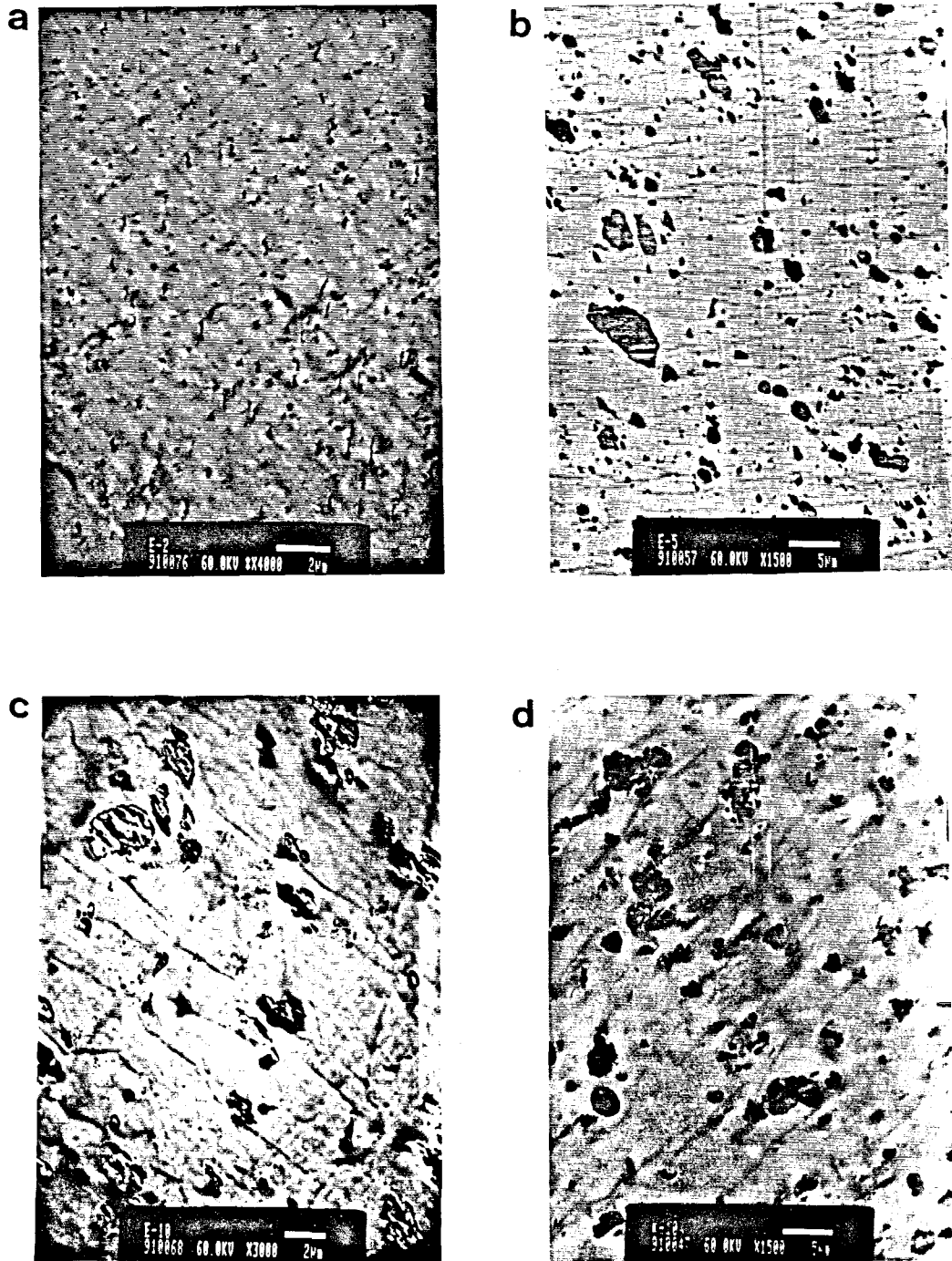


Fig.5.7.-Micrografías MET utilizadas para análisis de imágenes:

- a) E-2
- b) E-5
- c) E-10
- d) K-10

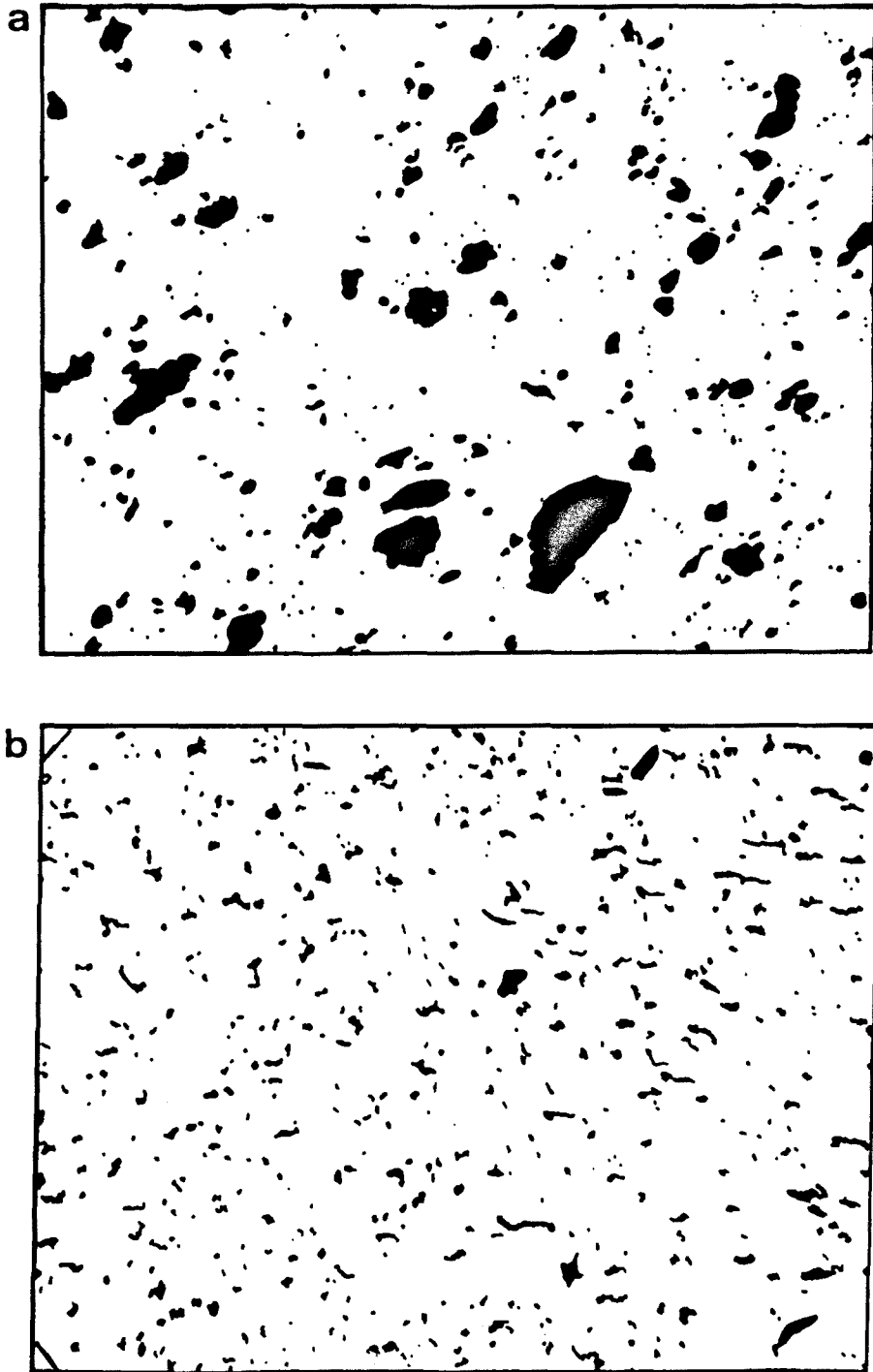


Fig.5.8.-Reproducción en papel vegetal de las micrografías MET utilizadas para contaje de partículas. (Tamaño real).

a) E-5

b) E-2

En la tabla 5.7 se resumen los resultados obtenidos indicándose: la referencia del material, el porcentaje en volumen de segunda fase (V_f); el diámetro mínimo ($D_{min.}$), máximo ($D_{max.}$) y equivalente ($Deq.$) de las partículas expresado en μm y el factor de elongación (For el.). Estos parámetros corresponden a los valores medios del análisis de las 5 micrografías de cada mezcla.

Tabla 5.7.- Valores obtenidos en el análisis de imágenes.

MATERIAL	V_f	$D_{min}(\mu m)$	$D_{max}(\mu m)$	$Deq(\mu m)$	For. el.
E-2	5.12	0.18	0.38	0.24	0.50
EII-2	3.20	0.21	0.41	0.29	0.54
E-2.5	4.10	0.31	0.47	0.37	0.66
E-5	9.51	0.19	1.39	1.00	0.61
E-7.5	13.02	0.76	1.42	0.92	0.55
E-10	14.17	0.72	1.34	0.88	0.55
K-10	14.00	1.17	1.93	1.36	0.66
KII-10	16.66	1.20	2.26	1.46	0.56

Puesto que las partículas no son esféricas, para determinar su tamaño medio el analizador automático de imágenes considera que el área ocupada por una partícula corresponde al área de una circunferencia, y calcula el diámetro correspondiente (Deq).

El factor elongación nos da una medida de la forma de las partículas. Las partículas esféricas tienen un factor elongación igual a 1.

Los resultados de la tabla 5.7 indican que:

- a) El tamaño medio de las partículas aumenta al incrementar la fracción de SBS en la mezcla. Cuanto más SBS contiene la mezcla mayor es la viscosidad del material. En estas condiciones la cizalla durante el proceso de mezcla disminuye reflejándose en un aumento del tamaño medio de las partículas.
- b) El mezclar por segunda vez el material, regrancear, no afecta sustancialmente al tamaño de las partículas. Por ejemplo, el $Deq.(E-2) = 0.24 \mu m$ en tanto que el $Deq.(EII-2) = 0.29 \mu m$.
- c) La presencia de lubricante afecta al proceso de mezcla y resulta en una importante disminución del tamaño medio de las partículas, tal como se podía intuir en las micrografías de la figura 5.4. El $Deq.(E-10)=0.88 \mu m$ mientras que $Deq.(K-10) = 1.36 \mu m$. Esto es debido a un cambio de la viscosidad del material. La ausencia de lubricante provoca un aumento de la viscosidad del material pudiéndose explicar el aumento de tamaño de las partículas igual que en el punto a.
- d) Evidentemente, la fracción en volumen de segunda fase aumenta al incrementar la fracción de SBS añadida.

Ensayos mecánicos

Se han caracterizado a tracción, compresión y flexión tanto los tres poliestirenos como los distintos materiales compuestos preparados.

Los ensayos y las probetas utilizados han sido descritos en el capítulo 3.

En la figura 5.9 se muestran las curvas carga-desplazamiento del PS-E y del PS-K obtenidas durante el ensayo de tracción.

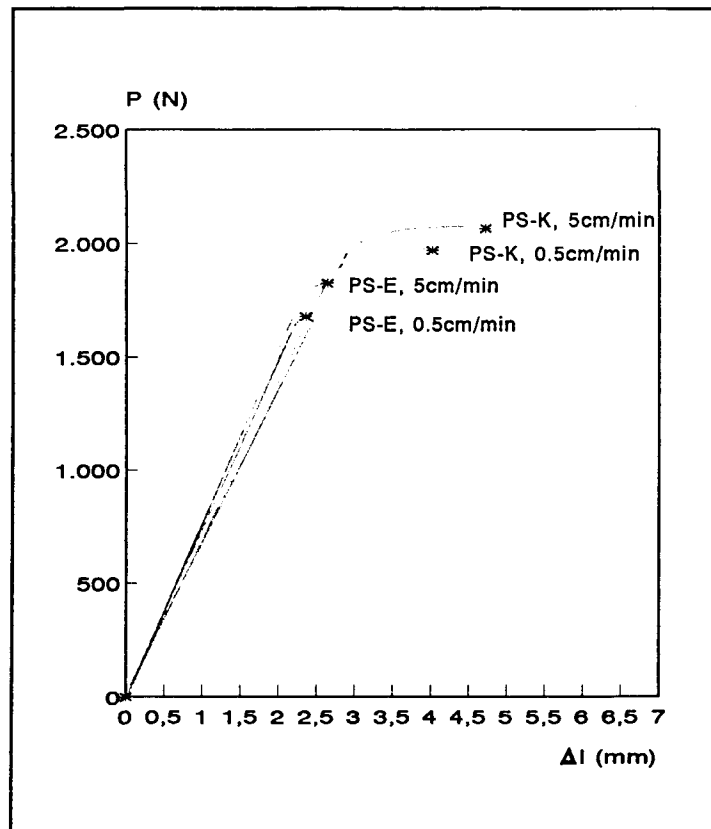


Fig.5.9.-Curvas carga-desplazamiento registradas durante el ensayo de tracción.

En la figura 5.9 observamos que:

- El PS-E rompe en el punto de cedencia.
- El PS-K tiene un mayor alargamiento en el punto de cedencia y también mayor alargamiento a rotura, pues sigue alargando después de la cedencia manteniendo la carga casi constante.
- La tensión de cedencia es inferior en el PS-E. Es decir, la adición de lubricante disminuye la resistencia a tracción del poliestireno.

Todo ello indica que el PS-K tendrá mayor tenacidad que el PS-E.

En la tabla 5.8 se indican los valores de la tensión de cedencia a tracción para los tres tipos de poliestireno determinados a un velocidad de separación de las mordazas de 10mm/min.

Tabla 5.8.-Tensión de cedencia a tracción determinada a 10mm/min.

Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

MATERIAL	PS-E	PS-ARCO	PS-K
σ_t (MPa)	40.35 (0.06)	59.42 (0.05)	49.1 (0.03)

Los valores presentados en la tabla 5.8 indican que el PS-ARCO muestra una resistencia a la tracción muy superior de lo que cabría esperar. Teniendo en cuenta que los tres poliestirenos tienen una distribución de masas moleculares muy parecida y que la única diferencia está en el contenido de lubricante, el PS-ARCO debería tener una σ_t ligeramente inferior a la del PS-K.

Como se verá más adelante, los valores de las otras propiedades mecánicas determinadas con el PS-ARCO también presentan anomalías. Esto nos llevó a pensar que el problema podría estar en la forma de obtención de las probetas. Quizás durante el proceso de inyección de las probetas el material había sufrido una fuerte orientación, y en este supuesto se explicaría, por ejemplo, el elevado valor de la tensión de cedencia a tracción mostrado por este material.

La orientación molecular es un fenómeno que se presenta con cierta frecuencia en piezas inyectadas. El flujo del polímero fundido se orienta durante la transformación. En algunos casos, al disminuir la temperatura rápidamente por

debajo de la T_g del polímero, las moléculas no tienen suficiente movilidad para volver a sus posiciones de equilibrio y esto conduce a una orientación residual. Como consecuencia las piezas presentan anisotropía pudiendo ser de 4 a 5 veces más resistentes en una dirección que en otra.

Se sometió a las probetas de PS-ARCO a un recocido consistente en dejarlas durante el suficiente tiempo a una temperatura de 115°C . A esta temperatura el material se encuentra por encima de la T_g de forma que las cadenas del polímero pueden relajarse y volver a su posición de equilibrio. Se observó, después de un cierto tiempo, una disminución de la longitud de las probetas prueba evidente de que antes estaban orientadas en la dirección longitudinal. Con estas probetas tratadas térmicamente se determinaron de nuevo las propiedades mecánicas, se utilizará la referencia PS-ARCO-RECOCIDO.

El valor de σ_t del PS-ARCO-RECOCIDO ha resultado ser de 48.08 ± 2.8 MPa, este valor es el que cabía esperar.

Para estudiar la influencia de la velocidad de deformación, con los poliestirenos E y K, se realizó el ensayo de tracción a cinco velocidades de separación de las mordazas: 50, 10, 5, 0.5 y 0.1 mm/min. En la figura 5.10 se presentan los resultados obtenidos.

La velocidad de deformación se ha obtenido mediante la expresión:

$$e' = \frac{v}{L} \quad (5.1)$$

donde e' es la velocidad de deformación, v es la velocidad de separación de las mordazas y L la longitud inicial.

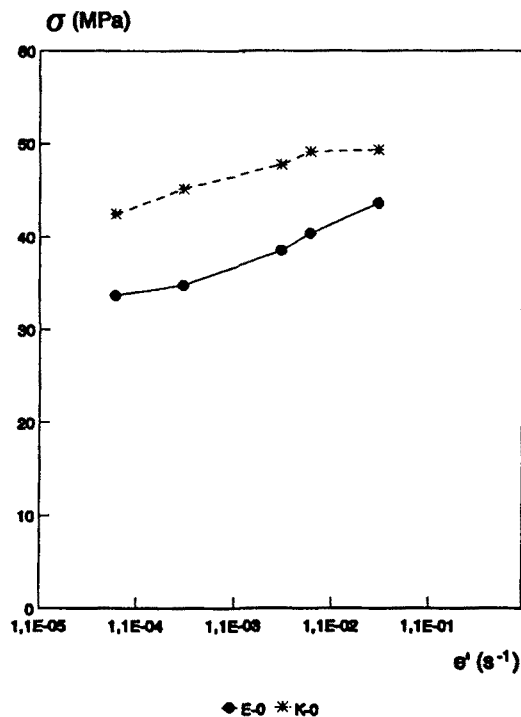


Fig.5.10.-Tensión de cedencia a tracción frente a la velocidad de deformación (e').

En la figura 5.10 se observa que la tensión de cedencia aumenta con la velocidad de deformación, tal como cabía esperar dada la naturaleza viscoelástica del material, y también que la adición de lubricante disminuye las magnitudes de la tensión de cedencia a tracción.

Durante el ensayo de tracción, las crazes empiezan a detectarse visualmente a una tensión entre un 10-20% menor que la tensión de cedencia. Se vio que en el PS-E aparecían una menor cantidad de crazes que aparentaban ser más gruesas que las presentadas en el PS-K o en el PS-ARCO y no muy largas. En el PS-K y en el PS-ARCO se observó una muy alta densidad de crazes finas y largas que daban la impresión de casi tocarse (figura 5.11).

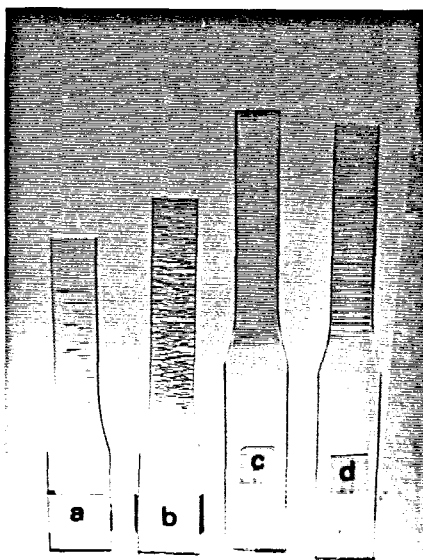


Fig.5.11.-Probetas de tracción ensayadas.

- a) PS-E, $v=0.1$ mm/min.
- b) PS-E, $v=50$ mm/min.
- c) PS-ARCO, $v=10$ mm/min.
- d) PS-ARCO, $v=0.2$ mm/min.

En el PS-E el lubricante que actúa de plastificante permite una mayor elongación de las microfibrillas dentro de la craze, por esto en este material aparecen crazes más gruesas y menos largas que en el PS-ARCO o en el PS-K.

Se ha estudiado el comportamiento a flexión de los poliestirenos sin modificar, determinándose la tensión de cedencia en la cara de tracción (σ_f) y el módulo elástico (E_f).

La tensión de cedencia en la cara de tracción se ha calculado mediante la expresión (5.2):

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (5.2)$$

donde P es la carga máxima, L la distancia entre apoyos, b es el espesor de la probeta y h la altura de la probeta.

El módulo elástico a flexión se determinó mediante la ecuación:

$$E_f = \frac{L^3 P}{4bt^3 Y} \quad (3.5)$$

donde L es la distancia entre apoyos, P la carga máxima, b el espesor de la probeta, t la altura de la probeta e Y la flecha producida en el centro de la probeta.

En la tabla 5.9 se presentan los valores de la tensión de cedencia y del módulo elástico a flexión, determinados a una velocidad de separación de las mordazas de 10mm/min.

Tabla 5.9.-Características a flexión determinadas a una velocidad de separación de las mordazas de 10 mm/min. Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

MATERIAL	PS-E	PS-ARCO	PS-ARCO-RECOCIDO	PS-K
σ_f (MPa)	64.98 (1.8)	89.9 (1.7)	100.9 (3.7)	104.8 (2.05)
E_f (GPa)	2.44 (0.09)	2.12 (0.05)	2.43 (0.2)	2.43 (0.06)

En la tabla 5.9 se aprecia que:

- La adición de lubricante disminuye las magnitudes de la tensión de cedencia.
- La presencia de lubricante tiene poca influencia en las magnitudes del módulo elástico.
- Las características a flexión del PS-ARCO-RECOCIDO son parecidas a las presentadas por el PS-K. Resultado lógico teniendo en cuenta los contenidos de lubricante. Por tanto, los resultados presentado por el PS-ARCO no son válidos.

En este caso también se ha estudiado la influencia de la velocidad de deformación, para lo cual, en los poliestirenos E y K se ha realizado el ensayo a : 50, 10, 5, 0.5 y 0.1 mm/min.

En la figura 5.12 se muestra la variación de la tensión de cedencia a flexión y del módulo elástico frente a la velocidad de deformación.

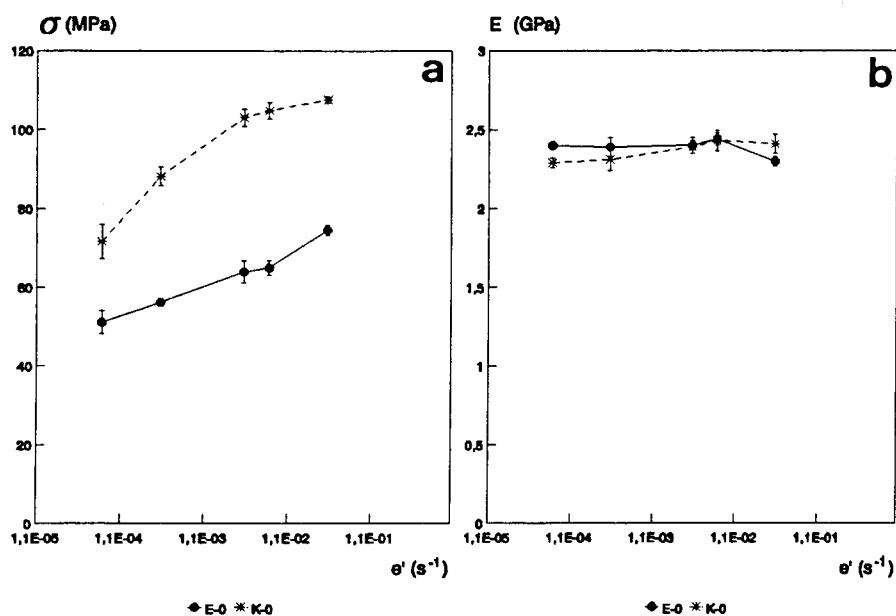


Fig.5.12.-Variación respecto a la velocidad de deformación:

- a) Tensión de cedencia a flexión.
- b) Módulo elástico a flexión.

En la figura 5.12 se observa que al aumentar la velocidad de deformación, en ambos materiales:

- a) La tensión de cedencia a flexión aumenta debido a la naturaleza viscoelástica del material.
- b) El módulo elástico permanece inalterado.

Durante la realización del ensayo se observó (figura 5.13) la aparición de crazes en la cara de tracción.

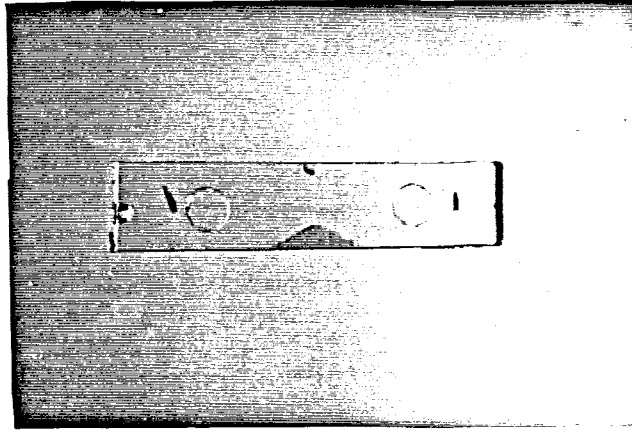


Fig.5.13.-Probeta de flexión ensayada.

Posteriormente se determinó la tensión de cedencia a compresión de los tres poliestirenos mediante el ensayo de compresión en deformación plana descrito en el apartado 3.4.3.

En la tabla 5.10 se indican los resultados obtenidos.

Tabla 5.10.-Tensión de cedencia a compresión determinada a una velocidad de separación de las mordazas de 10 mm/min. Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

MATERIAL	PS-E	PS-ARCO	PS-ARCO-RECOCIDO	PS-K
σ_c (MPa)	95.06 (3.8)	87.45 (8.7)	104.41 (8.1)	97.04 (9.9)

De la tabla 5.10 se desprende que:

- a) A esta velocidad de deformación, la presencia de lubricante prácticamente no afecta a los valores de σ_c .
- b) Los valores de σ_c del PS-ARCO-RECOCIDO parecen los correctos si los comparamos con los del PS-E y PS-K.

Durante la realización de este ensayo se observó la aparición de las bandas de cizalladura a aproximadamente 45° .

El poliestireno, a compresión presenta un mecanismo de deformación por cedencia en bandas de cizalladura, no puede darse deformación por crazing pues este mecanismo lleva asociado un aumento de volumen que no puede tener lugar cuando el material está sometido a compresión.

Los valores de la tensión de cedencia a compresión son aproximadamente el doble que los valores de la resistencia a la tracción. Esto indica que la tensión de crazing es mucho más baja que la necesaria para formar bandas de cedencia por cizalladura. Por tanto, a tracción los dos micromecanismos de deformación no entran en competencia y actúa solamente el mecanismo de deformación por crazing.

Con los poliestirenos E y K se realizó el ensayo de compresión a varias velocidades de separación de las mordazas: 50, 10, 5, 0.5 y 0.1 mm/min.

En la figura 5.14 se indica la variación de la tensión de cedencia a compresión en función de la velocidad de deformación. La figura 5.14 muestra que a velocidades de deformación bajas los valores de la tensión de cedencia a compresión disminuyen al añadir lubricante (PS-E). Además, que al incrementar la velocidad de deformación la tensión de cedencia es prácticamente constante en el PS-K y aumenta en el PS-E.

Una vez determinadas las características mecánicas de los poliestirenos sin modificar, se estudió el comportamiento mecánico a tracción, flexión y compresión de las diferentes mezclas.

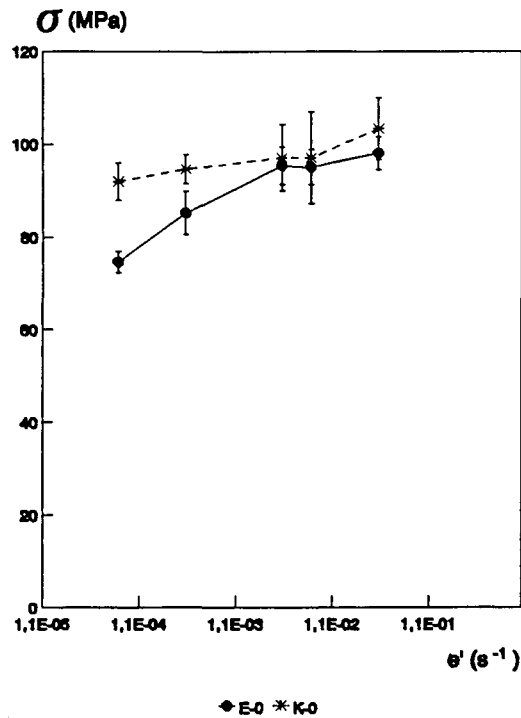


Fig.5.14.-Tensión de cedencia a compresión frente a la velocidad de deformación.

Con las mezclas preparadas con PS-E se ha realizado el ensayo de tracción a una velocidad de separación de las mordazas de 10mm/min. y se han determinado los siguientes parámetros:

σ_{max} = tensión máxima

σ_{rot} = tensión de rotura

E = módulo elástico

$\% \epsilon_{max}$ = deformación a tensión máxima

$\% \epsilon_{rot}$ = deformación a rotura

En la figura 5.15 se representan gráficamente los valores obtenidos de cada uno de estos parámetros en función del contenido de SBS añadido al PS-E.

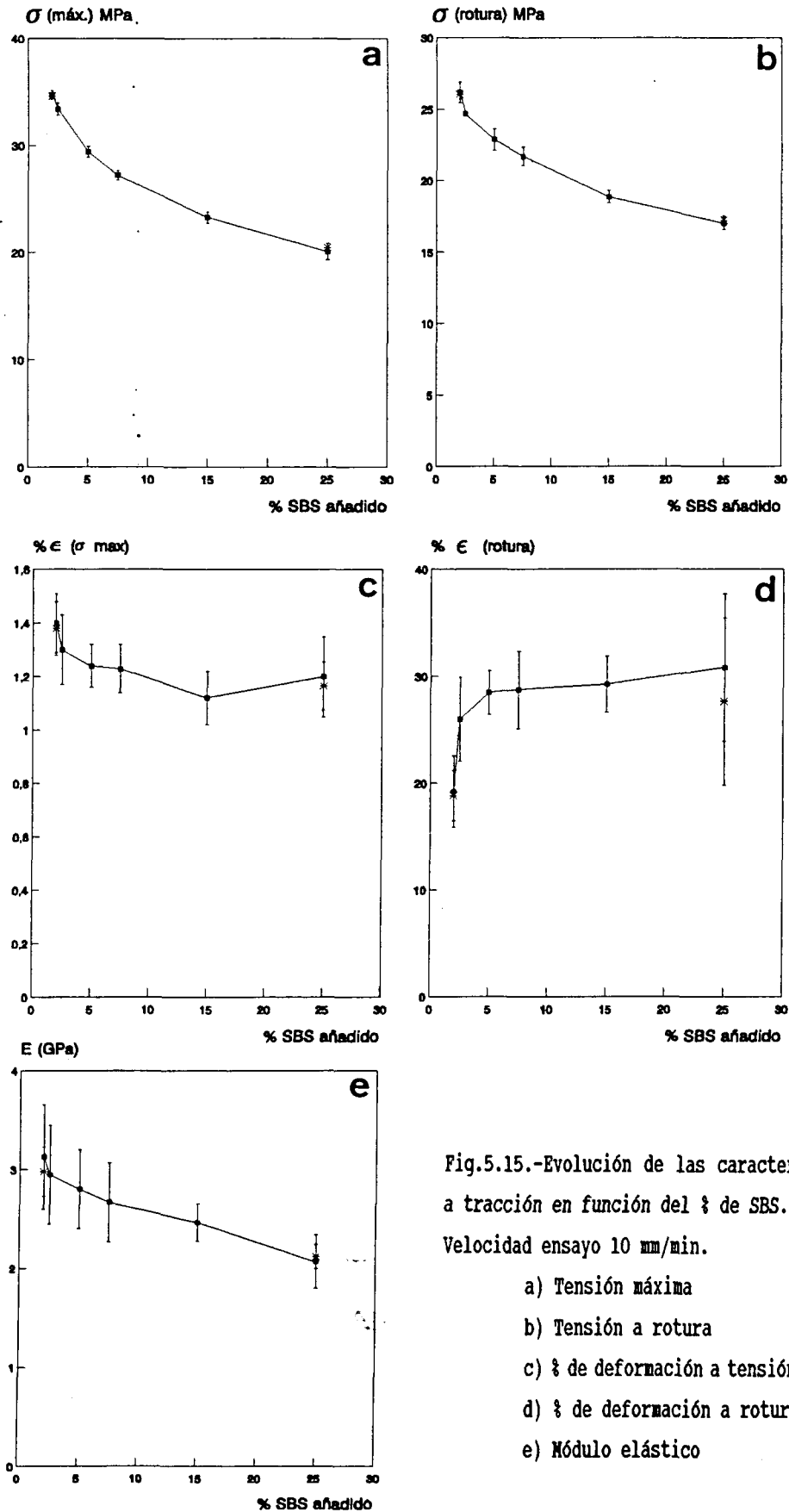


Fig.5.15.-Evolución de las características a tracción en función del % de SBS.

Velocidad ensayo 10 mm/min.

- a) Tensión máxima
- b) Tensión a rotura
- c) % de deformación a tensión máxima
- d) % de deformación a rotura
- e) Módulo elástico

De las gráficas de la figura 5.15, se desprende que al aumentar el contenido de SBS en la mezcla:

- a) Las tensiones máximas y de rotura disminuyen (figuras 5.15.a y 5.15.b, respectivamente).
- b) El alargamiento en el punto de cedencia se mantiene prácticamente constante (figura 5.15.c).
- c) El alargamiento a rotura aumenta (figura 5.15.d).
- d) El módulo elástico disminuye (figura 5.15.c).

Además se ve que el proceso de regranceado prácticamente no afecta el comportamiento a tracción puesto que no varía la distribución de masas moleculares.

Al someter las mezclas a tracción se observó un progresivo emblanqueamiento del material extensivo en volumen y una considerable elongación. No se detectó estricción.

Se ha estudiado la influencia de la velocidad de deformación sobre el comportamiento a tracción en las mezclas: EII-2, E-5, E-15 y E-25. Para lo cual se ha realizado el ensayo a diferentes velocidades de separación de las mordazas: 500, 100, 50, 10 y 5 mm/min. En la figura 5.16 se representan gráficamente los resultados obtenidos.

En las gráficas de la figura 5.16 se observa que al aumentar la velocidad de deformación:

- a) La tensión máxima aumenta (figura 5.16.a).
- b) La tensión a rotura permanece prácticamente constante (figura 5.16.b).
- c) El porcentaje de deformación a tensión máxima aumenta ligeramente (figura 5.16.c).
- d) El porcentaje de deformación a rotura aumenta para cantidades de SBS altas, y disminuye para cantidades de SBS bajas (figura 5.16.d).
- e) El módulo elástico permanece constante (figura 5.16.e).

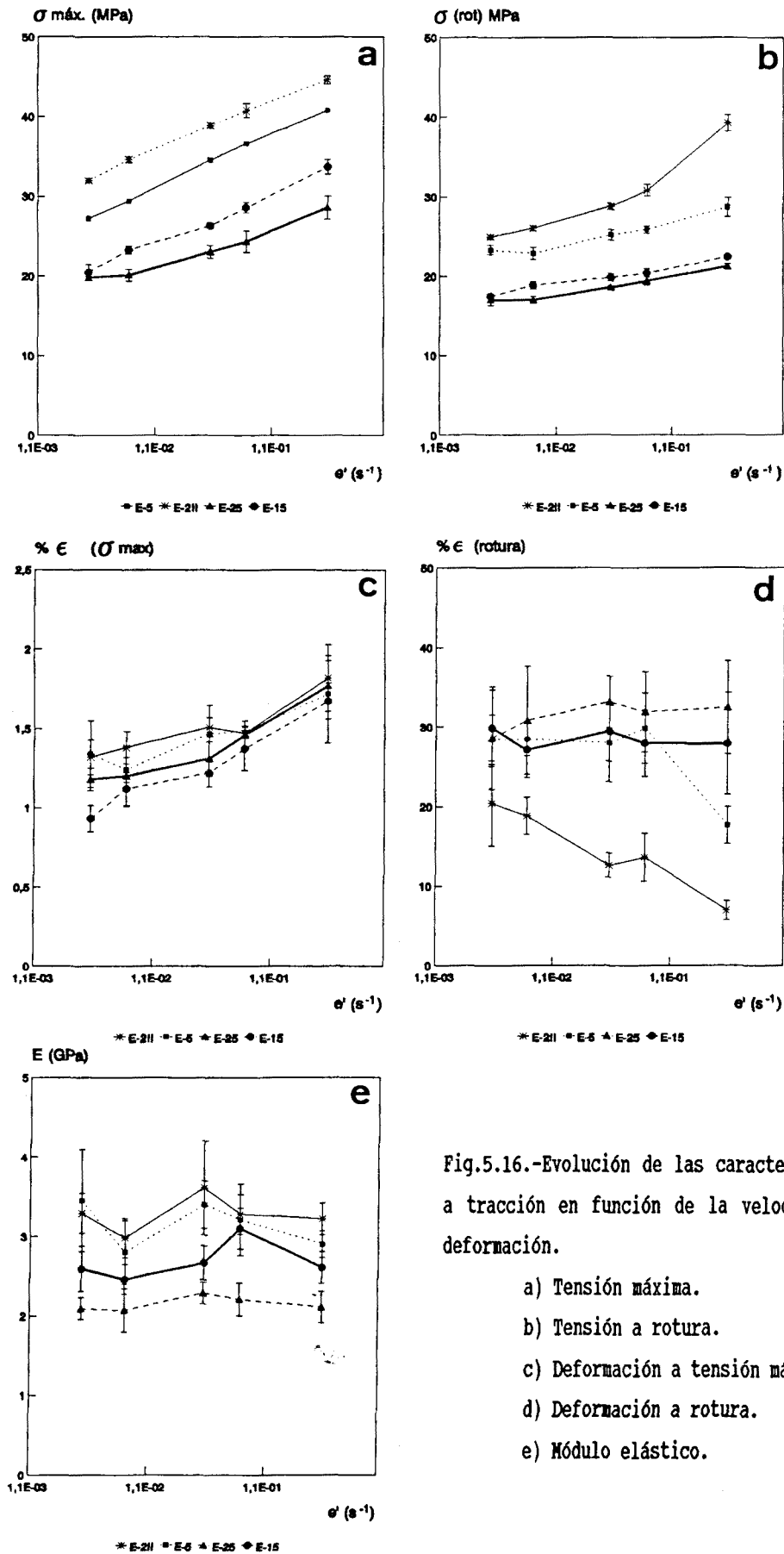


Fig.5.16.-Evolución de las características a tracción en función de la velocidad de deformación.

- a) Tensión máxima.
- b) Tensión a rotura.
- c) Deformación a tensión máxima.
- d) Deformación a rotura.
- e) Módulo elástico.

Mediante la expresión (5.3) se ha calculado la densidad de energía de deformación:

$$w = \frac{U}{s \cdot L} \quad (5.3)$$

donde U es la energía de deformación, s la sección de la probeta y L la distancia entre las galgas del extensómetro.

La energía de deformación (U) corresponde al área debajo la curva carga-desplazamiento registrada durante el ensayo de tracción.

En la figura 5.17 se representa gráficamente la variación de la densidad de energía de deformación hasta rotura, calculada según la expresión (5.3), frente a la velocidad de deformación para las mezclas: EII-2, E-5, E-15 y E-25.

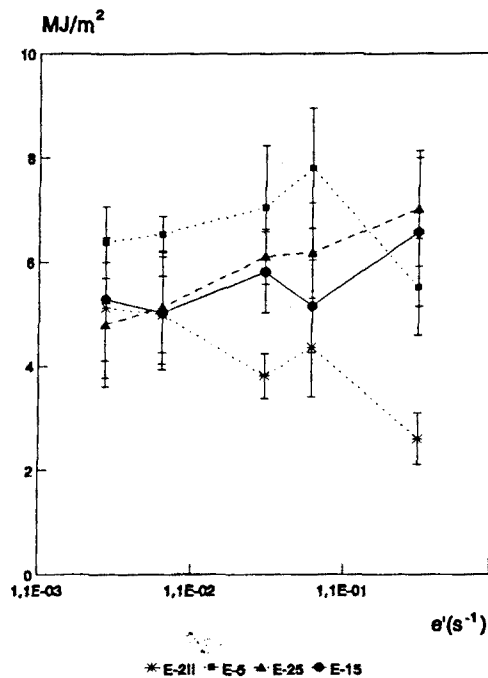


Fig.5.17.-Densidad de energía de deformación frente a velocidad de deformación.

Se observa (figura 5.17) que a medida que aumenta la velocidad de deformación la densidad de energía disminuye para porcentajes de SBS bajos y aumenta para porcentajes de SBS altos.

A continuación se procedió a determinar la tensión de cedencia a flexión y el módulo elástico a flexión de las diferentes mezclas.

Durante la realización del ensayo se ha observado emblanquecimiento sobre la probeta solamente en la zona de tracción. Este emblanquecimiento es debido a la formación de crazes.

En la figura 5.18 se representan gráficamente los valores de la tensión de cedencia y del módulo elástico obtenidos en este ensayo en función del porcentaje de SBS añadido al PS-E.

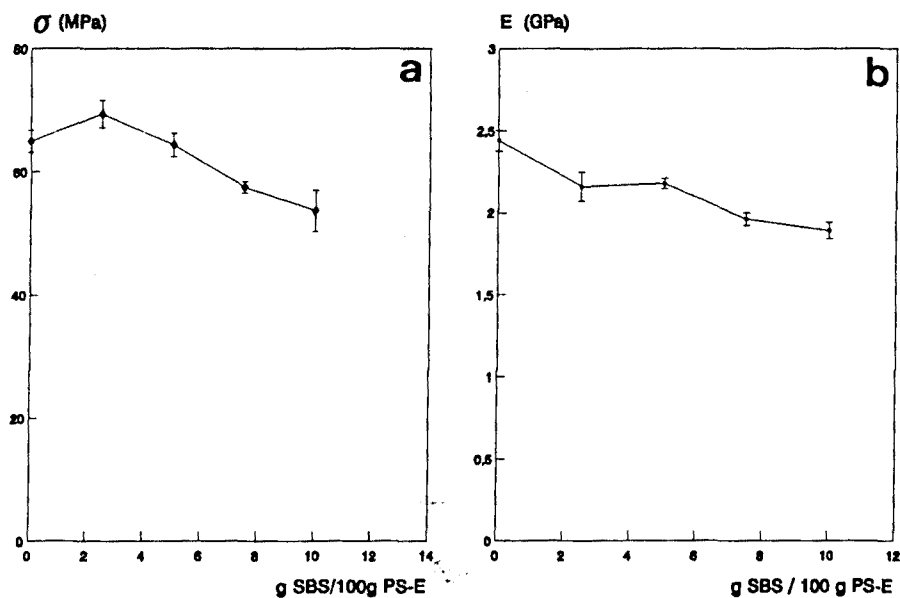


Fig.5.18.-Resultados del ensayo de flexión

- Tensión de cedencia frente al % SBS
- Módulo elástico frente al % SBS.

En la figura 5.18 se ve que al aumentar el % de SBS:

- a) La tensión de cedencia a flexión disminuye.
- b) El módulo elástico disminuye ligeramente.

Con las mezclas K-10 y E-10 se realizó el ensayo a diferentes velocidades de deformación. Los resultados obtenidos se presentan en los gráficos de la figura 5.19.

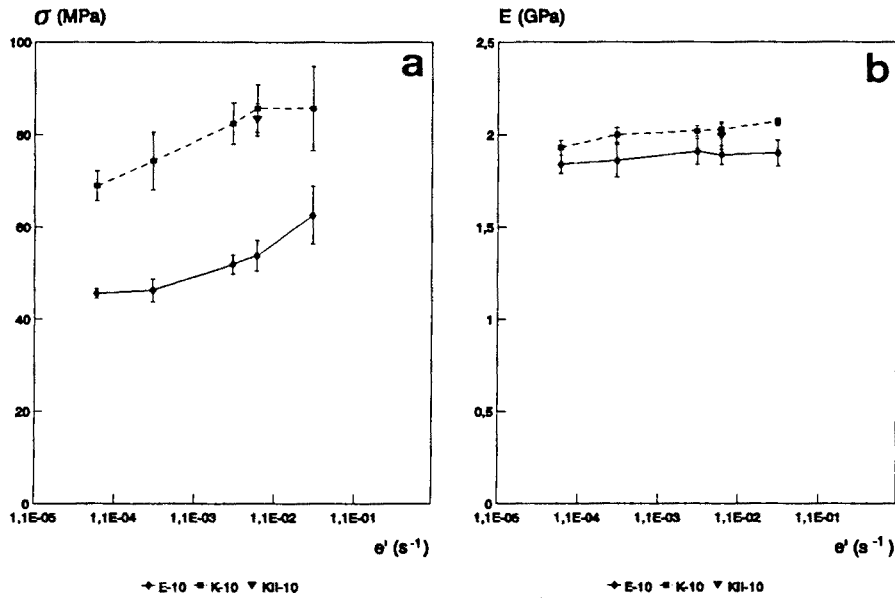


Fig.5.19.-Evolución de los parámetros de flexión en función de la velocidad de deformación.
a) Tensión de cedencia.
b) Módulo elástico.

Estos gráficos de la figura 5.19 indican que a medida que aumenta la velocidad de deformación:

- a) La tensión de cedencia a flexión aumenta.
- b) El módulo elástico permanece constante.

Estos resultados son los que cabe esperar dada la naturaleza viscoelástica del material.

Asimismo se ve que la mezcla K-10 posee valores de σ_f superiores a la mezcla E-10.

Para finalizar el estudio del comportamiento mecánico de las mezclas se determinó la tensión de cedencia a compresión.

En la figura 5.20 se representa gráficamente la variación de la tensión de cedencia a compresión en función del contenido de SBS añadido al PS-E.

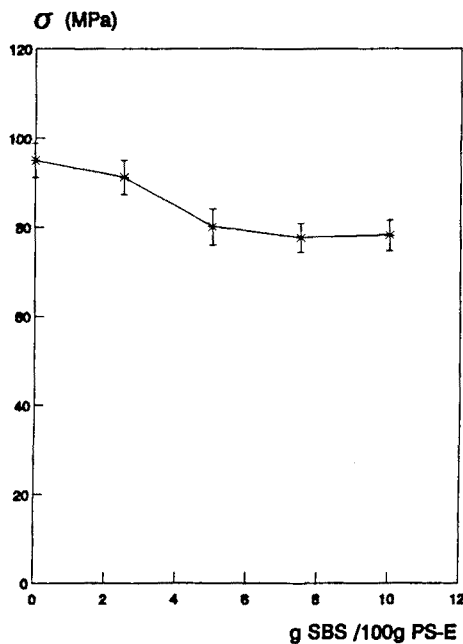


Fig.5.20.-Tensión de cedencia a compresión frente a % de SBS.

Se comprueba que la tensión de cedencia a compresión disminuye al aumentar el contenido de SBS.

Con las mezclas E-10 y K-10 el ensayo se ha realizado a varias velocidades de deformación. En la figura 5.21 se muestra la evolución de la tensión de cedencia a compresión frente a la velocidad de deformación.

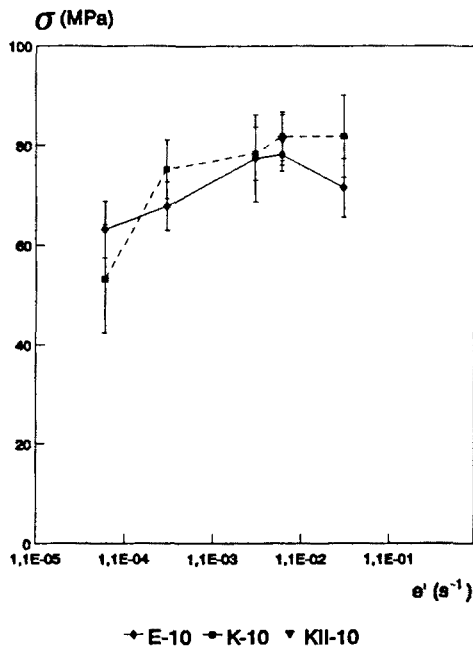


Fig.5.21.-Variación de σ_c frente a e' .

Se aprecia un incremento de la tensión de cedencia con la velocidad de deformación, tal como cabe esperar de la naturaleza viscoelástica del material.

De los resultados presentados se desprende que la adición de lubricante disminuye las magnitudes de las tensiones de cedencia a tracción, compresión y flexión y tiene poca influencia en la magnitud del módulo elástico.

Al aumentar la velocidad de deformación las magnitudes de las tensiones de cedencia a tracción, flexión y compresión aumentan como consecuencia de la naturaleza viscoelástica del material.

A medida que aumenta la cantidad de SBS añadido bajan los valores de las magnitudes mecánicas.

Resultados aplicando la LEFM.

Con los tres poliestirenos sin modificar, que estamos seguros que tienen un comportamiento elástico y lineal, se ha comprobado la aplicabilidad del protocolo de norma para materiales plásticos [69] propuesto por el European Group on Fracture. Este protocolo de norma se describe con detalle en el apartado 3.4.4.

Se han utilizado probetas SENB, cuyas dimensiones se especifican en el apartado 3.2.4.

Antes de proceder al ensayo las entallas se agudizaron con una cuchilla de afeitar. El ensayo se realizó a una velocidad de separación de las mordazas de 10 mm/min (velocidad recomendada en el protocolo de norma [69]).

En la tabla 5.11 se indican los valores de K_{Ic} y G_{Ic} obtenidos.

Tabla 5.11.-Parámetros de fractura de los poliestirenos. Velocidad del ensayo 10 mm/min.
Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

MATERIAL	PS-E	PS-ARCO	PS-ARCO-RECOCIDO	PS-K
K_{Ic} (MPam ^{1/2})	1.58 (0.14)	2.05 (0.10)	1.98 (0.16)	2.15 (0.13)
G_{Ic} (KJ/m ²)	0.86	1.67	1.36	1.91

De los resultados presentados en la tabla 5.11 se deduce que a medida que disminuye el contenido de lubricante los parámetros de fractura aumentan.

La validez de K_{Ic} tiene que verificarse comprobando los criterios del tamaño de la probeta [69]:

$$B, a, (W-a) > 2.5 \left[\frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right]^2 \quad (5.4)$$

Sustituyendo en (5.4) K_{IC} y σ_y por los valores encontrados experimentalmente se comprobó que estos criterios se cumplen ampliamente, por lo que nos encontramos en deformación plana.

Puesto que estamos en condiciones de deformación plana podemos calcular el valor de G_{IC} a partir de la ecuación (1.19):

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (1.19)$$

sustituyendo K_{IC} y E por los correspondientes valores determinados experimentalmente y tomando $\nu=0.4$.

En la tabla 5.12 se presentan los valores de G_{IC} calculados mediante la ecuación (1.19), G_{IC} (cal), y los determinados experimentalmente, G_{IC} (exp).

Tabla 5.12.-Valores de G_{IC} experimentales y calculados.

MATERIAL	G_{IC} (exp) (KJ/m ²)	G_{IC} (cal) (KJ/m ²)
PS-K	1.91	1.66
PS-E	0.86	0.86

Observamos que los valores de G_{IC} determinados experimentalmente coinciden razonablemente bien, dentro del error experimental, con los valores de G_{IC} calculados a partir de la expresión (1.19). Por tanto, el protocolo de norma [69] es aplicable en estos materiales.

Para averiguar la influencia de la velocidad de deformación sobre los parámetros de fractura se realizó el ensayo, con PS-E y PS-K, a: 50, 10, 5, 0.5 y 0.1 mm/min. Las velocidades de deformación se calcularon a partir de la velocidad de desplazamiento de las mordazas mediante la expresión:

$$e' = \frac{6vB}{s^2} \quad (5.5)$$

donde e' es la velocidad de deformación, v la velocidad de separación de las mordazas, B la altura de la probeta y s la distancia entre apoyos.

Los resultados obtenidos se presentan en las gráficas de la figura 5.22.

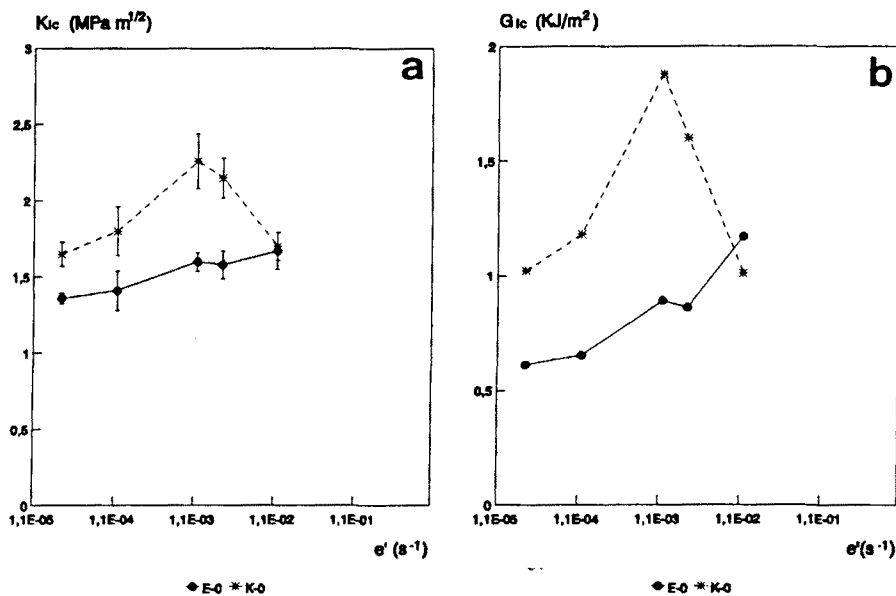


Fig.5.22.-Evolución de los parámetros de fractura en función de la velocidad de deformación.

a) K_{Ic} .

b) G_{Ic} .

Las gráficas de la figura 5.22 revelan que:

- a) Los valores de los parámetros de fractura (K_{Ic} y G_{Ic}) son superiores en el PS-K.
- b) Para el PS-E tanto los valores de K_{Ic} como de G_{Ic} aumentan con la velocidad de deformación.
- c) En el PS-K, al incrementa la velocidad de deformación los valores de G_{Ic} y los K_{Ic} presentan un máximo a una velocidad de separación de las mordazas de 5 mm/min.

Las superficies de fractura se examinaron por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

En la figura 5.23 se presenta una micrografía óptica de la superficie de fractura del material PS-E. Casi toda la superficie es transparente y corresponde a la región de espejo, es decir, la grieta se ha propagado por la mitad de la craze.

Se observan (figura 5.23) las tres zonas de propagación de las grietas, aunque la de espejo es la mayor. En otras probetas la superficie de fractura es totalmente transparente.

La figura 5.24 muestra una micrografía MEB de la zona espejo de la superficie de fractura del PS-E. Se observan tres microvacíos y sus correspondientes marcas parabólicas.

En la figura 5.25 se presenta una micrografía óptica de la superficie de fractura del PS-ARCO. Se observa que es muy irisada pues se reflejan las crazes paralelas inferiores. También se ve que la grieta ha atravesado algunas crazes.

Las superficies de fractura del PS-K tienen un aspecto muy similar a las del PS-ARCO (figura 5.25).

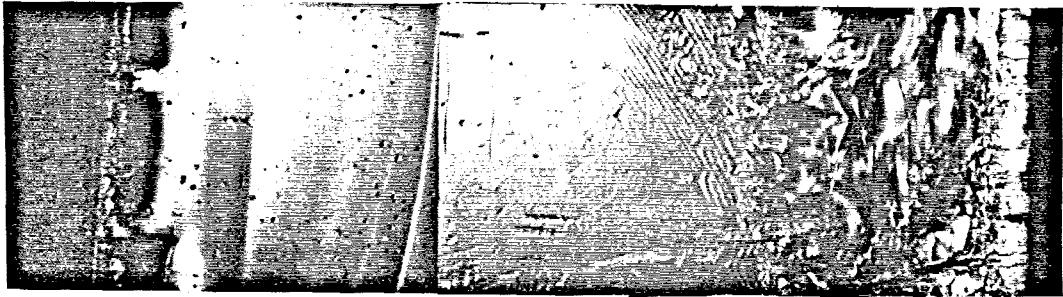


Fig.5.23.-Superficie de fractura del PS-E observada por MO.

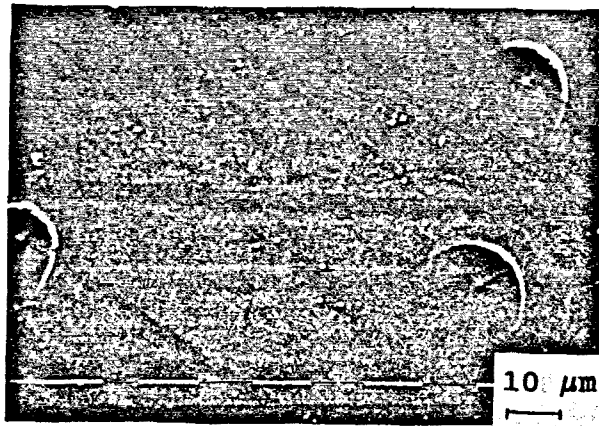


Fig.5.24.-Micrografia NEB del PS-E correspondiente a la zona espejo.



Fig.5.25.-Superficie de fractura del PS-ARCO observada por MO.

Las crazes juegan un importante papel en la iniciación de la fractura, ya que la rotura de la craze cuando ésta ha alcanzado un tamaño determinado da lugar a la propagación de la grieta [33,34]. La rotura de la craze empieza gradualmente a medida que los microvacíos coalescen, formándose una cavidad que se propaga lentamente por la mitad de las fibrillas. Cuando la grieta que se propaga interacciona con otros grandes microvacíos, se generan sobre la superficie de la craze unas marcas parabólicas (figura 5.24). Si la velocidad es lenta, la grieta que se propaga está precedida por el crecimiento de la craze y la superficie de fractura para esta lenta propagación a través de la craze tiene una apariencia pulida como un espejo (figura 5.23) y más o menos iridiscente a medida que se incrementa la reflexión de la luz a partir de algunas crazes paralelas de debajo de la superficie de fractura. A medida que la velocidad de la grieta se acelera, el lugar de la fractura oscila entre las dos paredes de la craze dando lugar a una apariencia de escamas o bandas sobre la superficie de fractura que se conocen como "patch o mackerel patterns" (figura 5.23).

La formación de un manojito de crazes en lugar de una sola craze en la punta de la grieta que avanza a gran velocidad da lugar a una superficie de fractura de apariencia rugosa, (figura 5.25).

En la figura 5.26 se muestra esquemáticamente el modelo de propagación de la grieta [34] que acabamos de comentar.

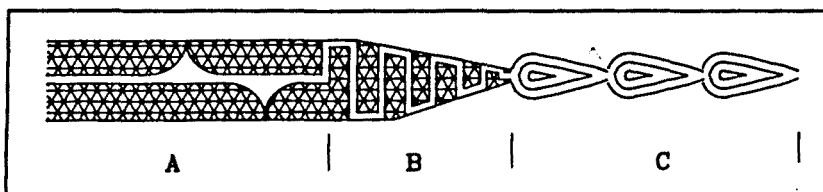


Fig.5.26.-Modelo de propagación de grieta.

Los valores de los parámetros de fractura del PS-K son muy superiores a los del PS-E (tabla-5.11). Williams [98] atribuye discrepancias parecidas en los valores obtenidos por diferentes autores a que la baja resistencia al crazing del poliestireno hace que al agudizar la entalla con la cuchilla de afeitar no se cree una sola craze sino una gran densidad. Esto conduce a la pérdida de agudeza en la punta de la grieta y aumenta los valores de iniciación de los parámetros de fractura. Estos manojos de crazes también pueden formarse durante el choque al aplicar la carga, principalmente al aumentar la velocidad de deformación.

Teniendo en cuenta los valores de los parámetros de fractura obtenidos con los tres tipos de poliestireno ensayados, así como la apariencia de la superficie de fractura, podemos concluir que en el PS-E la grieta se ha propagado dentro de una craze y los valores de K_{Ic} y G_{Ic} obtenidos son correctos. En cambio en el PS-K y en el PS-ARCO, al agudizar la entalla o bien por el golpe sufrido al aplicar la carga se han originado manojos de crazes enromándose la punta de la grieta, con lo cual los valores de K_{Ic} y G_{Ic} obtenidos son mayores que los valores que corresponden a la iniciación si sólo hubiera una craze.

El criterio de fractura desarrollado por Dugdale [21] de apertura crítica del vértice de la grieta, asume que la longitud de la zona deformada plásticamente es pequeña comparada con la longitud de la grieta, y que esta zona tiene una forma de línea. Ambas condiciones se cumplen si la grieta se propaga en el interior de una única craze. Esto ocurre con el poliestireno grado E, pero no es cierto para el PS-K ni para el PS-ARCO, tal como acabamos de ver.

Por tanto, en el caso del PS-E, conociendo K_{Ic} , el módulo elástico (E) y la tensión en la superficie de la craze podemos calcular el valor de apertura crítica del vértice

de la grieta mediante la ecuación (1.15):

$$\delta_t = \frac{K_{Ic}^2}{E\sigma_p} (1-\nu^2) \quad (1.15)$$

El valor que normalmente se da a σ_p es precisamente el límite elástico (σ_y).

En la tabla 5.13 se presentan los valores obtenidos para el COD del PS-E a distintas velocidades. Para determinar el valor del COD se ha sustituido en la ecuación (1.15) los valores de K_{Ic} y E determinados experimentalmente, $\nu = 0.4$, y como valor de la tensión en la superficie de la craze (σ_p) se ha tomado el valor de la tensión de tracción obtenido experimentalmente.

Tabla 5.13.-Valores de COD (δ_t) del PS-E a diferentes velocidades de separación de las mordazas.

v (mm/min)	50	10	5	0.5	0.1
δ_t (μm)	23	21	23	20	19

Los valores del COD obtenidos a las distintas velocidades prácticamente coinciden entre sí y además su orden de magnitud es razonable.

Vemos por tanto, que en el PS-E se puede aplicar este criterio puesto que la grieta se propaga por el interior de una craze, no ocurre lo mismo para el PS-K ni en el PS-ARCO. Los resultados mostrados en la tabla 5.13 demuestran la utilidad del criterio de fractura de Dugdale para zonas deformadas plásticamente que se encuentran en la punta de la grieta y tienen forma de línea. Williams y colaboradores [99] también demostraron experimentalmente la utilidad de este criterio.

Los defectos estructurales intrínsecos del material, se encuentran en el mismo o bien se producen al deformarse éste. Si tomamos la geometría del ensayo de tracción sin entallar, el tamaño de estos defectos puede calcularse mediante la relación (5.6):

$$K_{Ic} = \sigma_t \sqrt{\frac{a\pi}{2}} \quad (5.6)$$

Tomando los valores de K_{Ic} y de la tensión de cedencia a tracción (σ_t) encontrados experimentalmente se ha calculado el tamaño de defecto intrínseco (a) para el PS-E y el PS-K, a diferentes velocidades de deformación.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 5.14.

Tabla 5.14.-Valores del tamaño de defecto intrínseco para PS-E y PS-K a diferentes velocidades.

MATERIAL	v (mm/min)	a (mm)
PS-E	50	0.9
	10	1.0
	5	1.1
	0.5	1.0
	0.1	1.0
PS-K	50	0.76
	10	1.2
	5	1.4
	0.5	1.0
	0.1	0.96

De los resultados mostrados en la tabla 5.14 se desprende que el tamaño de defecto intrínseco en el PS-E no varía con la velocidad de deformación, tomando el valor de 1 mm.

Controlando la calidad y la longitud de defectos introducidos artificialmente en el PS, Berry [25] reprodujo "grietas naturales" y encontró que la tensión de rotura aumentaba a medida que la longitud del defecto "a" disminuía. Pero este incremento de la resistencia no era indefinido sino que cuando el tamaño del defecto se reducía a un nivel crítico de casi 1 mm el valor de la tensión era independiente de "a".

En la tabla 5.14 se dan los valores del tamaño de defecto intrínseco para los poliestirenos E y K. Se observa que para el PS-E es de 1 mm y es independiente de la velocidad de deformación. Este valor ajusta con las experiencias de Berry y con el tamaño de las crazes observadas. Para el PS-K los valores de "a" varían con la velocidad de deformación. El hecho de que en este material se formen manojos de crazes enmascara los resultados y por tanto no se puede aplicar este criterio.

Una vez demostrada la aplicabilidad del protocolo de norma [69] y caracterizado el comportamiento a fractura de los poliestirenos de partida se procedió a determinar los parámetros de fractura de los diferentes materiales compuestos preparados.

Al someter las probetas entalladas a la geometría SENB, las diferentes mezclas no fracturan de manera frágil a las bajas velocidades de deformación ensayadas. La fase elastomérica induce una gran zona blanquecina alrededor de la punta de la entalla, pero no se produce reducción de espesor.

Teniendo en cuenta que la condición para estar dentro de la LEFM es [69] ($P_{max} / P_{5\%} < 1.1$), resulta que las mezclas de PS-E con un contenido de SBS superior al 2.5% no cumplen dicha condición, por tanto no están dentro de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal.

Con estas mezclas se ha aplicado el protocolo de norma [69] únicamente para determinar el factor de intensidad de tensiones K_Q .

En la figura 5.27 se representa gráficamente la variación de K_Q frente al porcentaje de SBS añadido al PS-E. Estos resultados se han obtenido al realizar el ensayo a una velocidad de separación de las mordazas de 10 mm/min.

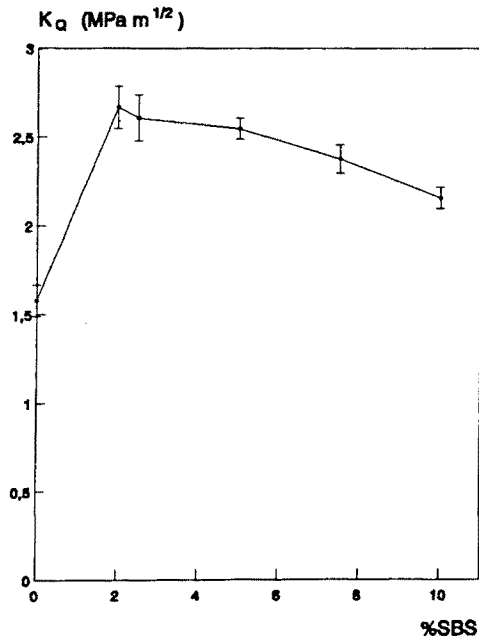


Fig.5.27.-Variación de K_Q frente al % de SBS.
Velocidad del ensayo 10 mm/min.

Se comprueba que K_Q aumenta al modificar el poliestireno con SBS. Parece que se presenta un máximo en E-2,

apareciendo una ligera disminución de K_0 al seguir aumentando el porcentaje de SBS.

Los valores de K_0 se han determinado también a varias velocidades de separación de las mordazas: 50, 10, 5, 0.5 y 0.1 mm/min., para las mezclas E-10 y K-10. En la figura 5.28 se presenta la evolución de K_0 respecto a la velocidad de deformación para los materiales E-10 y K-10.

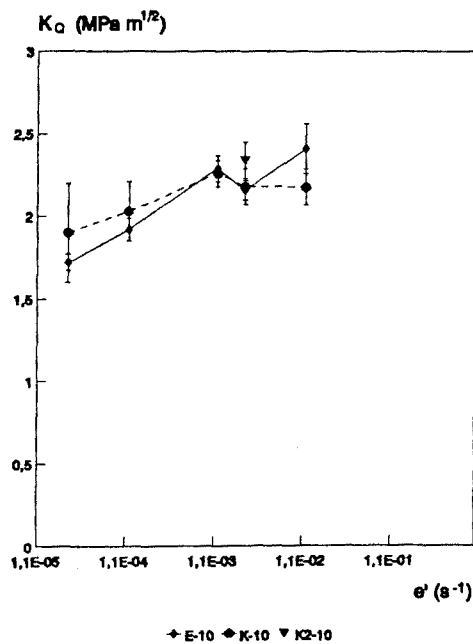


Fig.5.28.-Variación de K_0 respecto a e' .

En esta gráfica se puede apreciar que en general K_0 aumenta con la velocidad de deformación. Que los valores de K_0 para las mezclas E-10 y K-10 son muy parecidos a todas las velocidades de deformación.

Igual que en el caso de los poliestirenos, se ha comprobado el criterio de tamaño de probeta para todas las mezclas. Se ha visto, que dicho criterio se cumple ampliamente en todos los materiales ensayados, por lo cual nos encontramos en condiciones de deformación plana.

Para los casos en que el contenido de SBS es bajo, K_Q coincide con K_{Ic} pudiéndose determinar el valor de G_{Ic} . Para la determinación de G_{Ic} se ha seguido el mismo método utilizado con los poliestirenos.

En la tabla 5.15 se muestran los valores de K_{Ic} y G_{Ic} obtenidos experimentalmente así como el valor de G_{Ic} calculado a partir de la ecuación (1.19) puesto que estamos en condiciones de deformación plana. En la ecuación (1.19) se sustituye K_{Ic} y E por los correspondientes valores determinados experimentalmente. En la tabla 5.15 se incluyen además los valores presentados por los poliestirenos sin modificar. Todos estos resultados han sido obtenidos a una velocidad de separación de las mordazas de 10 mm/min.

Tabla 5.15.-Parámetros de la fractura.

MATERIAL	K_{Ic} (MPa $m^{1/2}$)	G_{Ic} (exp.) (KJ/m ²)	G_{Ic} (cal) (KJ/m ²)
K-0	2.15 (0.13)	1.91	1.66
K-10	2.18 (0.11)	2.21	1.97
E-0	1.58 (0.14)	0.86	0.86
E-2	2.67 (0.12)	2.69	2.60
E-2.5	2.61 (0.13)	2.60	2.65

Los resultados de la tabla 5.15 indican que:

- a) Los valores de G_{Ic} determinados experimentalmente coinciden razonablemente bien, dentro del error experimental, con los valores de G_{Ic} calculados a partir de la expresión (1.19).
- b) En el PS-K, la presencia de fase elastomérica no modifica la tenacidad a la fractura. El pequeño

incremento de G_{Ic} es debido a la disminución del módulo elástico que sufre el material cuando se le adiciona caucho.

- c) En el PS-E se mejora la tenacidad a la fractura al mezclarlo con SBS. Con un 2% de SBS se consigue triplicar el valor de G_{Ic} .

Las superficies de fractura obtenidas después de realizar el ensayo SENB se examinaron por MEB. En la figura 5.29 se muestran micrografías MEB de las superficies de fractura de las mezclas EII-2 y E-10.

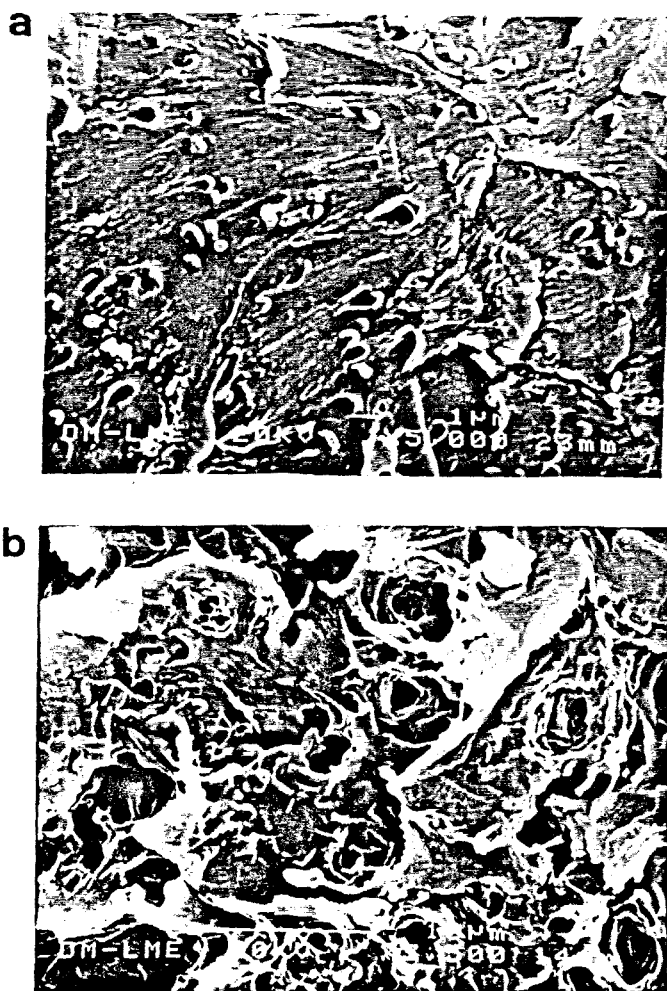


Fig.5.29.-Micrografías MEB de la superficie de fractura de:

- a) EII-2.
b) E-10.

Comparando las micrografías presentadas en la figura 5.29 se aprecia que el material E-10 presenta una fractura mucho más dúctil que el material EII-2. Es decir, cuanto mayor es la cantidad de SBS dosificado al PS mayor es la ductilidad del material resultante.

Resultados aplicando la EPFM.

Cuando el porcentaje de SBS dosificado al PS-E es superior a 2.5% los materiales compuestos resultantes no cumplen las condiciones de la LEFM. En estos casos para poder evaluar la energía de fractura se ha aplicado la Mecánica de la Fractura Elasto-Plástica.

Se ha puesto a punto la técnica para determinar las curvas J-R siguiendo el protocolo de ensayo [84] descrito en el apartado 3.4.4.

Se han utilizado probetas tipo SENB, cuyas dimensiones han sido indicadas anteriormente. Antes de proceder al ensayo las entallas se agudizaron con una cuchilla de afeitar.

Se ha seguido el método de varias probetas para garantizar una velocidad de deformación constante. Este método consiste en cargar cada probeta a distintos desplazamientos y medir la longitud de la grieta que se ha propagado durante el ensayo.

Enfocando con una lupa en la zona de la punta de la entalla se pudo seguir los cambios sufridos por la probeta durante la realización del ensayo.

En la figura 5.30 se muestra una curva típica carga-desplazamiento obtenida durante el ensayo SENB. En ella se indican los puntos de iniciación del emblanquecimiento y de iniciación de la grieta, detectados gracias a la ayuda de

la lupa. Cuando la carga llega alrededor del 95% de la carga máxima, se inicia un lento crecimiento de la grieta que continua después del punto de carga máxima hasta que la carga llega a cero. La propagación es continua.

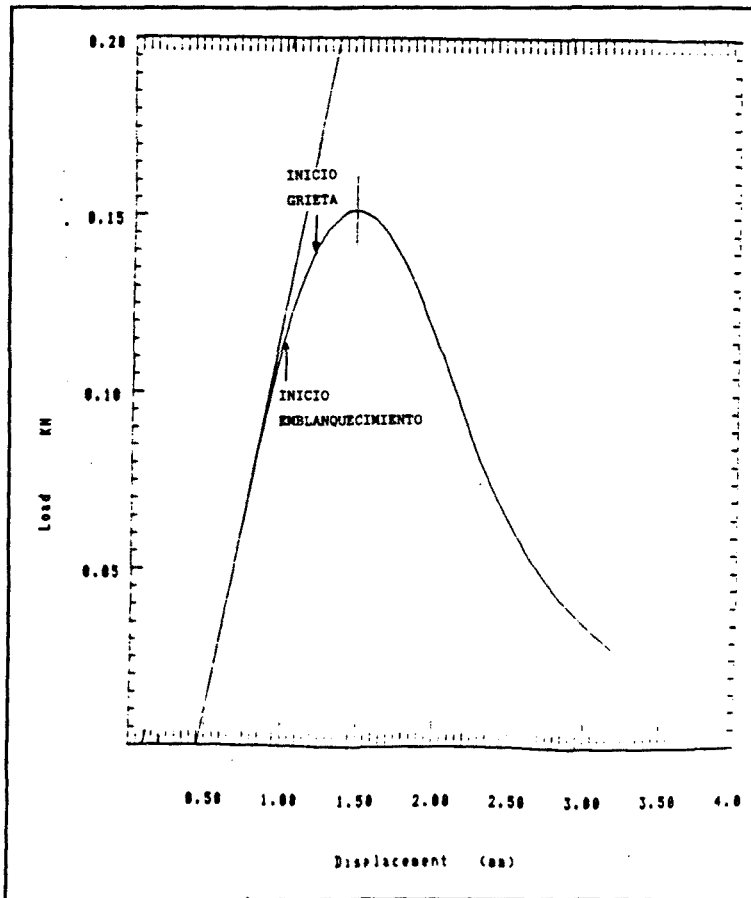


Fig.5.30.-Curva carga-desplazamiento (ensayo SENB).

Para poder medir con precisión la propagación de la grieta, antes de proceder al ensayo, se colocó una gota de tinta en el fondo de la entalla.

En la figura 5.31 se muestra el aspecto de las probetas durante la evolución del ensayo.

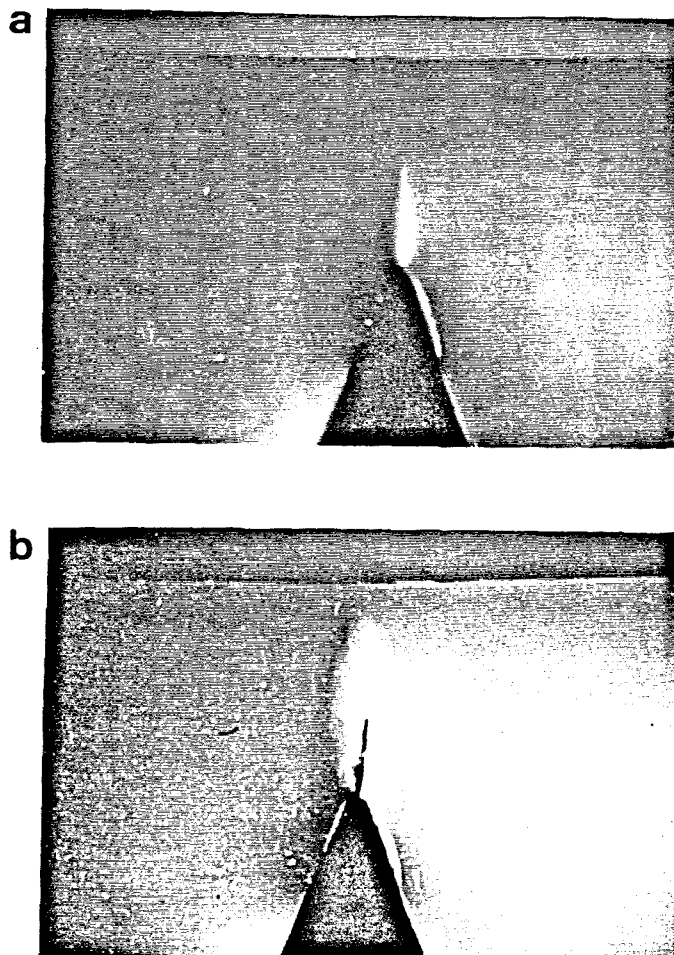


Fig.5.31.-Aspecto de las probetas durante la evolución del ensayo SENB:

- a) Zona blanquecina antes de iniciarse la propagación de la grieta.
- b) Propagación de la grieta.

La figura 5.31.a muestra la zona blanquecina producida en la punta de la entalla antes de propagarse la grieta.

Al iniciarse la grieta la tinta, por capilaridad, penetra en el material (figura 5.31.b). Una vez finalizado el ensayo se deja secar la tinta, posteriormente por impacto se separan las dos mitades de la probeta quedando visible la longitud de grieta propagada (figura 5.32).

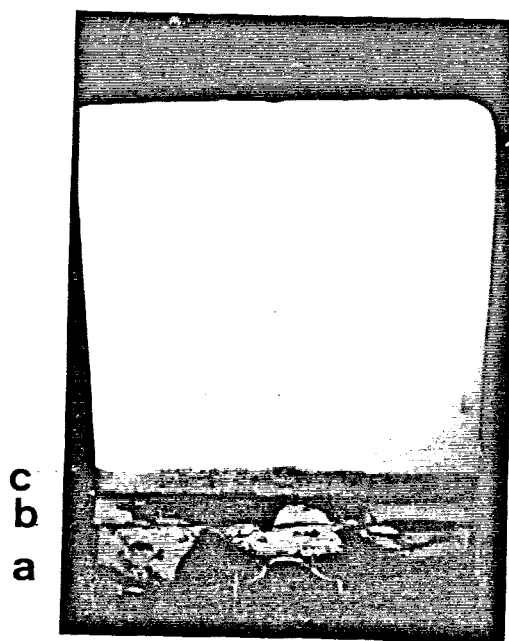


Fig.5.32.-Aspecto de la superficie de fractura una vez
seca la tinta y rota la probeta por impacto.

En la figura 5.32 se distingue claramente: la entalla mecanizada (a), la zona hecha manualmente para agudizar la entalla (b) y la propagación de la grieta (c). Esta última zona se midió utilizando un proyector de perfiles que está equipado con un banco micrométrico.

Para obtener las curvas J-R se representó gráficamente J, frente a Δa para cada probeta, tal como se indica en el apartado 3.4.4. Los puntos obtenidos se ajustaron a la mejor curva exponencial. En la figura 5.33 se muestran las diferentes curvas J-R obtenidas al ensayar los materiales E-2.5, E.5, E.7.5, E.10 y E-20, a una velocidad de separación de las mordazas de 1 mm/min.

En la gráfica de la figura 5.33 se muestran además las líneas de enromamiento ("blunting line") obtenidas [16] mediante la expresión (5.7):

$$J=2\sigma_y\Delta a \quad (5.7)$$

El punto de intersección de cada curva J-R con su correspondiente línea de enromamiento nos proporciona el valor de J_{Ic} .

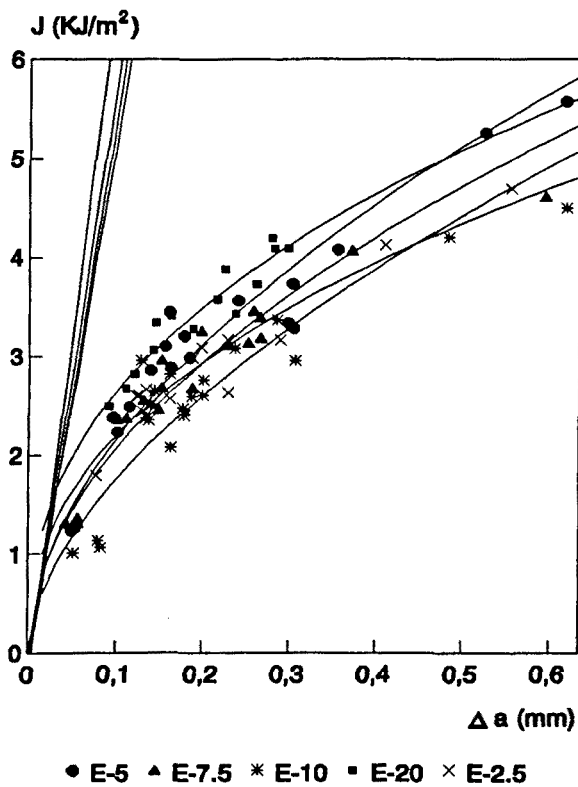


Fig.5.33.-Curvas J-R.

En la figura 5.33 se observa que:

- Los valores de J_{Ic} para las diferentes composiciones de las mezclas son prácticamente iguales.
- El valor de J_{Ic} de las mezclas es aproximadamente tres veces mayor que el valor de G_{Ic} del PS-E.
- El valor de J_{Ic} de las mezclas es muy parecido al valor de G_{Ic} del PS-K.

Se comprobó que los criterios de tamaño de probeta [84], ecuación (5.8), se cumplían ampliamente para todos los materiales ensayados.

$$B, (W-a) > 25 \frac{J_{0.2}}{\sigma_y} \quad (5.8)$$

Con el material E-20 se determinaron las curvas J-R a diferentes velocidades de desplazamiento de las mordazas: 10, 5, 1 y 0.5 mm/min. En la figura 5.34 se muestran los resultados obtenidos.

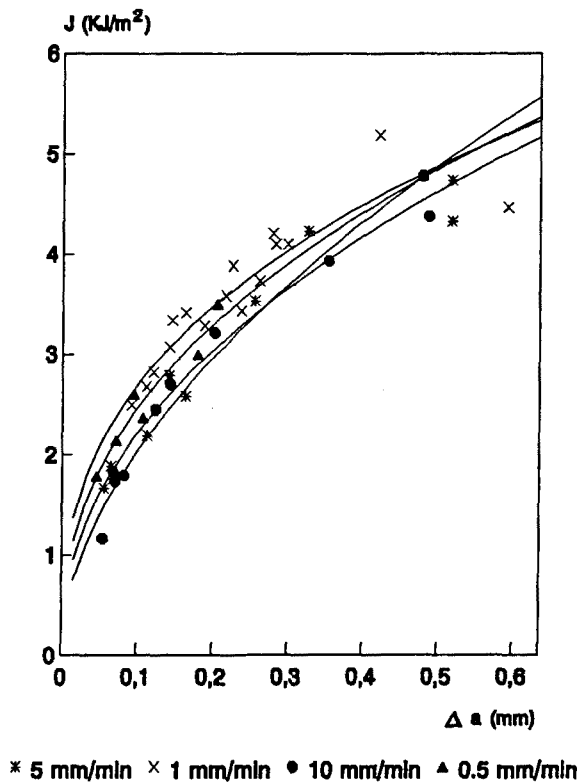


Fig.5.34.-Curvas J-R de la mezcla E-20.

Se constata que J_{Ic} no varía con la velocidad de deformación.

5.3.-ANALISIS GLOBAL

Se ha comprobado que el método utilizado para mejorar la tenacidad a la fractura del PS (mezcla mecánica de PS y SBS) es efectivo y resulta más simple y económico que el método estándar de obtención de HIPS.

Se han preparado diferentes mezclas obteniendo materiales compuestos que consisten en una matriz de PS con una distribución homogénea de partículas de formas irregulares bien adheridas a la matriz. Las partículas mantienen la morfología del SBS de partida, es decir, que durante el proceso de mezcla no se generan subinclusiones de PS en el interior de las partículas. Otros autores [8,10] tampoco encuentran subinclusiones cuando describen materiales preparados de forma similar. Por tanto, a medida que se incrementa el porcentaje de SBS dosificado, la fracción en volumen de partículas va aumentando de forma prácticamente lineal. El tamaño medio de las partículas está comprendido entre 0.24 y 1 μm , dependiendo del porcentaje de SBS dosificado al poliestireno grado E (tabla 5.7).

El problema básico cuando se estudia la relación estructura-propiedades en materiales plásticos reforzados con elastómero es la dificultad de variar un único aspecto estructural sin introducir al mismo tiempo otros cambios significativos. Este problema es más complicado en el caso de los HIPS que en las mezclas PS/SBS. En los HIPS la fracción en volumen de partículas y el tamaño medio de las mismas depende no sólo de la cantidad de elastómero dosificado sino también del grado de agitación durante la polimerización. Ambas variables modifican la morfología interna de las partículas, haciendo variar la concentración de subinclusiones de poliestireno en el interior de las mismas.

Bucknall y colaboradores [104,105,106] estudian el efecto del tamaño y la morfología de las partículas y de la fracción en volumen de segunda fase sobre las propiedades mecánicas de varios HIPS.

Una de las conclusiones a las que llegan [106] es que el tamaño medio de las partículas afecta de forma mucho más acusada a la resistencia al impacto que a las propiedades medidas a bajas velocidades de deformación. Para que las partículas sean efectivas para mejorar el impacto, éstas deben tener un diámetro medio alrededor de 1 μm .

Por otra parte, Keskkula et al [107], utilizando la técnica de MET, demostraron que en los HIPS, las partículas de 0.2 μm actúan como iniciadores de crazes.

Por todo lo expuesto anteriormente, podemos pensar que los tamaños de partículas obtenidos en nuestros materiales compuestos serán efectivos para promover múltiple crazing.

Al someter las mezclas a tracción se observó un progresivo emblanquecimiento, provocado por múltiple crazing. Las probetas presentan una considerable elongación, pero no se aprecia estricción. La ausencia de estricción indica que no se produce cedencia por cizalladura.

A medida que aumenta la fracción de SBS en la mezcla, baja el valor del módulo elástico a tracción (figura 5.15-e), aumenta el alargamiento a rotura a tracción (figura 5.15-c) y disminuyen las tensiones máxima y de rotura a tracción (figuras 5.15-a y b). Este comportamiento es igual que el observado en los HIPS [104,108,46,33].

Se observó también, que al aumentar la cantidad de SBS en la mezcla, disminuye el módulo elástico a flexión (figura 5.18.b) y disminuyen las tensiones de cedencia a flexión y

a compresión (figuras 5.18.a y 5.20, respectivamente).

Al realizar el ensayo SENB, tal como hemos indicado, no todas las mezclas presentan fractura frágil. Cuando el porcentaje de SBS es superior a 2.5 las mezclas no cumplen las condiciones exigidas para aplicar la LEFM. En estos casos se ha procedido a determinar las curvas J-R siguiendo el protocolo de ensayo [84] y el valor de J_{Ic} [16].

La gráfica de la figura 5.33 indica que los valores de J_{Ic} son prácticamente iguales para todas las mezclas. Y además se ha comprobado que el valor de J_{Ic} no varía al modificar la velocidad de deformación en un orden de magnitud (figura 5.34).

Este valor de J_{Ic} es superior al valor de G_{Ic} del PS-E, ello indica que se ha producido refuerzo. La fase elastomérica provoca una gran zona blanquecina alrededor de la punta de la grieta (figura 5.31-a), pero no se observa estricción. Por tanto podemos concluir que el mecanismo de refuerzo en estos materiales ha sido por múltiple crazing y no hay contribución de cedencia por cizalladura, igual que ocurre con los HIPS [46,47,33].

Se observa también que el valor de la energía de fractura (G_{Ic}) del PS-K es muy parecido al valor de J_{Ic} obtenido para las diferentes mezclas. Todo ello indica que tanto la ausencia de lubricante como la presencia de pequeñas cantidades de SBS son capaces de desarrollar la máxima capacidad de crazes en la punta de la grieta dando manojos de crazes. Por tanto, la energía necesaria para romper el manajo de crazes será la misma.

Por otra parte, no parece que el tamaño de las partículas influya en el desarrollo de esta máxima capacidad de crazes.

En nuestro laboratorio, se han preparado diluciones de HIPS en el poliestireno de la matriz [118,119], de forma que se mantiene el tamaño, la forma y la distribución de las partículas de salami y sólo se varía el número de partículas de cada dilución. Se ha comprobado, que tanto en el HIPS como en las distintas diluciones, independientemente de la velocidad de deformación, el valor de J_{Ic} es el mismo que el encontrado en las mezclas PS/SBS (figuras 5.33 y 5.34).

En la figura 5.35 se muestran las curvas J-R obtenidas de las diferentes diluciones de HIPS, y en la figura 5.36 se presentan las curvas J-R para el HIPS de partida a diferentes velocidades de deformación.

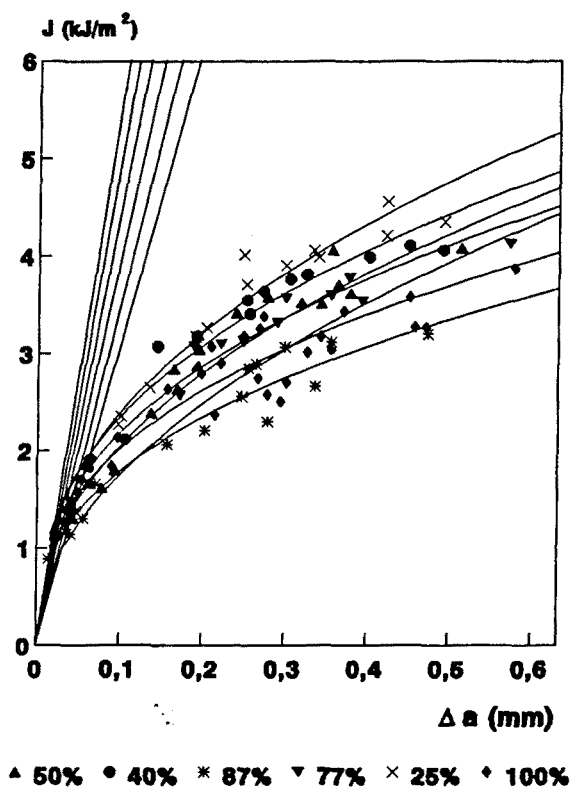


Fig.5.35.-Curvas J-R para diferentes diluciones de HIPS.

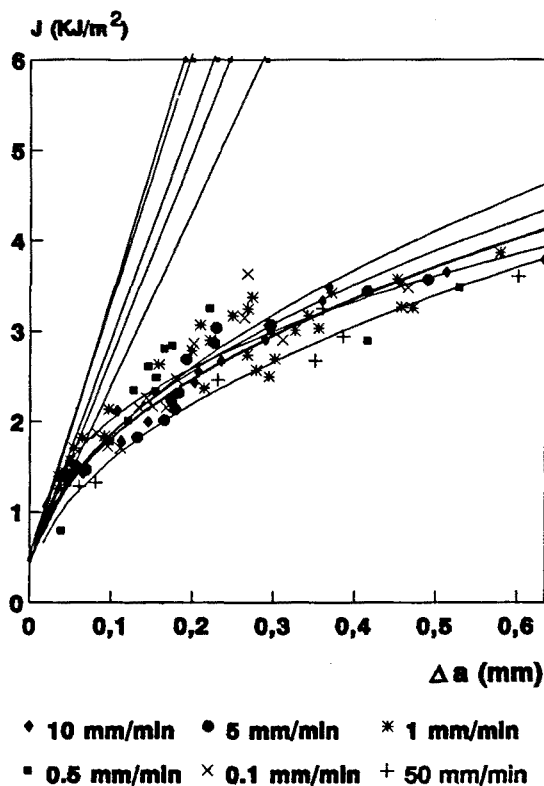


Fig.5.36.-Curvas J-R a diferentes velocidades de separación de las mordazas, material: HIPS.

Por distintos métodos, otros autores [108,109] llegan a una conclusión parecida en el caso del HIPS.

Este resultado está en aparente contradicción con los obtenidos al estudiar la resistencia al impacto de poliestirenos modificados con elastómero.

Para incrementar de manera importante la resistencia al impacto del poliestireno, los contenidos de fase elastomérica suelen ser altos [8,108].

Este hecho puede explicarse puesto que al aumentar la velocidad de deformación se produce una fuerte disminución de la elongación a rotura en las mezclas con bajo contenido de elastómero (figura 5.16.d, mezclas EII-2 y E-5), y por tanto se observa también una disminución de la densidad de energía de deformación hasta rotura (figura 5.17).

El estudio de la influencia de la velocidad de deformación ha revelado que las magnitudes de las tensiones de cedencia a tracción, flexión y compresión aumentan al incrementar la velocidad de deformación, tanto en los poliestirenos como en las mezclas. Este resultado es lógico teniendo en cuenta la naturaleza viscoelástica del polímero.

5.4.-CONCLUSIONES

La orientación molecular producida durante el proceso de inyección provoca un apreciable aumento de la tensión de cedencia a tracción en esta dirección. Una vez recocido, el material vuelve a su posición de equilibrio y presenta los valores de σ_t esperados.

La presencia de lubricante produce una disminución de la temperatura de transición vítrea del PS.

La ausencia de lubricante es la causa de que se produzca una ligera degradación del material durante los procesos de extrusión-granceado e inyección.

La adición de lubricante hace disminuir las tensiones de cedencia a tracción, compresión y flexión y tiene poca influencia en la magnitud del módulo elástico.

Al aumentar la velocidad de deformación las magnitudes de las tensiones de cedencia a tracción, flexión y compresión aumentan, tanto en el PS sin modificar como en las mezclas, tal como cabe esperar de la naturaleza viscoelástica del material.

Se ha demostrado que cuando el PS está sometido a tracción solamente actúa el mecanismo de deformación por crazing.

Se ha comprobado que el protocolo de ensayo para materiales plásticos [69] propuesto por el E.G.F. es aplicable a estos materiales.

Se ha demostrado experimentalmente el criterio de fractura de Dugdale para zonas deformadas plásticamente en forma de línea y que se encuentran en la punta de la grieta.

En el PS que contiene lubricante (PS-E) la grieta se propaga por el interior de una única craze, mientras que en el PS que no contiene lubricante se forma un manojito de crazes enromándose la punta de la grieta y obteniéndose valores de K_{Ic} y G_{Ic} mayores de los que correspondería a la iniciación si sólo hubiera una craze.

Se ha comprobado experimentalmente que el tamaño del defecto intrínseco del PS-E es de 1mm, coincidiendo con las experiencias de Berry [25].

El método de mezcla mecánica de PS y SBS es efectivo, pues se obtienen materiales compuestos con un buen grado de adhesión en la interfase partícula-matriz. Además este método resulta más simple y económico que el proceso estándar de preparación de HIPS.

La adición de SBS al poliestireno que contiene lubricante (PS-E) mejora la tenacidad del material que forma la matriz.

A bajas velocidades de deformación, tanto la ausencia de lubricante como la presencia de pequeñas cantidades de SBS son suficientes para desarrollar la máxima capacidad de crazes en la punta de la grieta obteniéndose valores de la energía de fractura (G_{Ic} y J_{Ic}) muy parecidos.

El mecanismo de refuerzo que opera en estos materiales compuestos es el de múltiple crazing.

6.- CONCLUSIONES GENERALES

6.-CONCLUSIONES GENERALES

En los apartados 4.4 y 5.4 se han expuesto de forma detallada las conclusiones para cada uno de los materiales analizados, sin embargo y con carácter general podemos concluir que:

- 1.- La modificación del poliéster insaturado con una segunda fase dispersa de partículas elastoméricas puede producir un incremento de la tenacidad a la fractura de la matriz. El mecanismo de refuerzo de la tenacidad que actúa es el de "crack-pinning-bowing".

La eficacia de este mecanismo de anclaje y arqueado de la grieta aumenta al incrementar el grado de adhesión en la interfase partícula-matriz y al aumentar el número de partículas de segunda fase. Los valores experimentales obtenidos son acordes a las predicciones de Evans [111] para este tipo de mecanismo.

Este mismo micromecanismo de refuerzo de la tenacidad es el que actúa con los poliésteres insaturados modificados con microesferas de vidrio [2] y los valores de refuerzo de la tenacidad resultantes de ambas modificaciones son similares.

Estos poliésteres insaturados no presentan ablandamiento por deformación y no puede actuar el micromecanismo de crecimiento de microvacíos como sucede en otros termoestables como las resinas epoxi [116].

El incremento de la tenacidad y el micromecanismo de refuerzo resultante de la modificación de estos poliésteres insaturados con una segunda fase dispersa formada por partículas de termoplásticos cristalinos

será previsiblemente el mismo.

Ello puede permitir un mejor control de la morfología de la segunda fase y también la regulación de las magnitudes de otras propiedades.

- 2.- La fractura del poliestireno se produce por un mecanismo de crazing. La ausencia de lubricante genera un manojo de crazes en la punta de la grieta resultando un mayor valor de la tenacidad a la fractura que cuando la grieta se propaga dentro de una única craze.

La adición de una segunda fase de partículas de SBS al poliestireno produce también la formación de múltiples crazes en la punta de la grieta. Esta microdeformación plástica origina propagaciones estables y continuas. El mecanismo de refuerzo de la tenacidad que actúa es el de múltiple crazing al igual que ocurre con los denominados genéricamente HIPS.

La cantidad de energía necesaria para iniciar una grieta en los casos que se ha producido múltiple crazing es la misma indicando que tanto la ausencia de lubricante en el poliestireno como la adición de cualquier fracción de partículas de SBS es capaz de desarrollar la máxima capacidad de crazing en la punta de avance de la grieta.

7.- REFERENCIAS

7.-REFERENCIAS

- [1].-Centro Español de Plásticos, "El sector de los plásticos. Estadísticas 1989. Situación y perspectivas", C.E.P. (1989).
- [2].-Heredia A.B., Tesis Doctoral, UPC (1987).
- [3].-Lange F.F., Radford K.C., J.Mater.Sci., 6, 1197-1203, (1971).
- [4].-Spanoudakis J., Young R.J., J.Mater.Sci., 19, 473, (1984).
- [5].-Kinloch A.J., Shaw S.J., Tod D.A., Hunston D.L., Polymer, 24, 1341-1354, (1983).
- [6].-Kinloch A.J., Shaw S.J., Hunston D.L., Polymer, 24, 1355-1363, (1983).
- [7].-Kinloch A.J., Hunston D.L., J. Mater. Sci. Lett., 5, 909-911, (1986).
- [8].-Durst R.R., Griffith R.M., Urbanic A.J., Van Essen W.J., Adv.Chem.Series, 154, 239-246, (1976).
- [9].-Argon A.S., Cohen R.E., Adv.Polym.Sci., 91-92, 302-350, (1990).
- [10].-Azcue J.M., Fontan E., Tercero J.M., Resúmenes 1ª Reunión del Grupo de Polímeros RSEQ. (1989).
- [11].-Griffith A.A., Phil.Trans.Roy.Soc., A.221, 163, (1920).
- [12].-Rice J.R., J.Appl.Mech., 35, 379-386, (1968).

- [13].-Rice J.R., Fracture II, H. Liebowitz, Academic Press, New York, 192-311, (1968).
- [14].-Plati E., Williams J.G., Polym.Eng.Sci., 15, 470, (1975).
- [15].-Irwin G.R., Appl.Mats.Res., 3, 65, (1964).
- [16].-Chan M.K.V., Williams J.G., Int.J.Frac., 145-159, (1983).
- [17].-De Charentenay F.X., Rieunier J.B., Advances in Fracture Research, ed. D. Francois et al, 5, Pergamon Press, Oxford and New York, 2599, (1980).
- [18].-Westergaard H.M., J.Appl.Mech., A June, 46, (1939).
- [19].-Irwin G.R., Paris P.C., Fracture III, H. Liebowitz, Academic Press, New York, (1971).
- [20].-Wells A.A., Brit.Welding J., 10, 563, (1963).
- [21].-Dugdale D.S., J.Mech.Phys.Solids, 8, 100, (1960).
- [22].-Williams J.G., Adv.Polym.Sci., 27, 67-120, (1978).
- [23].-Saffman P.G., Taylor G.I., Proc.Roy.Soc, A 245, 312, (1958).
- [24].-Kambour R.P., J.Polym.Sci.Macro.Rev., 7, 1, (1973).
- [25].-Berry J.P., Fracture VII, H. Liebowitz, Academic Press, New York, (1972).
- [26].-Andrews E.H., "Fracture in Polymers", Oliver and Boyd, London, (1968).

- [27].-Vicent P.I., "Impact test and service performance of termoplastics", *Plastics and Rubber Inst.*, London, (1971).
- [28].-Vicent P.I., *Polymer*, 13, 558, (1972).
- [29].-Berry J.P., *J.Polym.Sci.*, 50, 107, (1961).
- [30].-Berry J.P., *J.Polym.Sci.*, 50, 313, (1961).
- [31].-Earl B.L., Loneragan R.J., Crook M., *J.Mater.Sci.*, 8, 370, (1973).
- [32].-Martin J.R., Johnson J.F., Cooper A.R., *J.Macromol. Sci-Revs. Macromol.Chem.*, C8, 57, (1972).
- [33].-Kinloch A.J., Young R.J., "Fracture Behaviour of Polymers", *Appl.Sci. Publishers*, London, (1983).
- [34].-Hertzberg R.W., "Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials", *John Wiley and Sons*, New York, (1983), 257-262.
- [35].-Broutman L.J., Mc Garry F.J., *J.Appl.Polym.Sci.*, 9, 609, (1965).
- [36].-Mostovoy S., Ripling E.J., *J.Appl.Polym.Sci.*, 10, 1351, (1966).
- [37].-Diggwa A.D.S., *Polymer*, 15, 101-106, (1974).
- [38].-Young R.J., "Developments in Polymer Fracture -1". *Appl.Sci. Publishers Ltd.*, London (1979), p.183.
- [39].-Yamini S., Young R.J., *J.Mater.Sci.*, 14, 1609, (1979).

- [40].-Pritchard G., Rose R.G., Taneja N., J.Mater.Sci., 11, 718-722, (1976).
- [41].-Owen M.J., Rose R.G., J.Mater.Sci., 10, 1711-1718, (1975).
- [42].-Christiansen A., Shortall J.B., J.Mater.Sci., 11, 1113-1124, (1976).
- [43].-Young R.J., Beaumont P.W.R., J.Mater.Sci., 11, 779, (1976).
- [44].-Yamini S., Young R.J., Polymer, 18, 1075, (1977).
- [45].-Gledhill R.A., Kinloch A.J. Yamini S., Young R.J., Polymer, 19, 574, (1978).
- [46].-Bucknall C.B., "Toughened plastics", Appl.Sci. Publishers Ltd., London, (1977).
- [47].-Bucknall C.B., Adv.Polym.Sci., 27, 121-148, (1978).
- [48].-Paul D.R., Newman S., "Polymer Blends", Vol 1 y 2, Academic Press, New York (1978).
- [49].-Kunz-Douglass S., Beaumont P.W.R., Ashby M.F., J.Mater.Sci., 15, 1109-1123, (1980).
- [50].-Kunz-Douglass S., Beaumont P.W.R., J. Mat. Sci., 16, 3141, (1981).
- [51].-Newman S., Strella S., J.Appl.Polym.Sci., 9, 2297, (1965).
- [52].-Goodier J.N., Trans.Am.Soc.Mech.Eng., 55, 39, (1933).

- [53].-Broutman L.J., Panizza G., Int.J.Polym.Mater., 1, 95, (1971).
- [54].-Guild F.J., Young R.J., J.Mater.Sci., 24, 2454-2460, (1989).
- [55].-Haaf F., Breuer H., Stabenow J., J.Macromol. Sci. Phys., B14, 387, (1977).
- [56].-Donald A.M., Kramer E.J., J.Mater.Sci., 17, 1765, (1982).
- [57].-Lavengood R.E., Nicolais L., Narkis M., J.Appl. Polym.Sci., 17, 1173, (1973).
- [58].-Bucknall C.B., Smith R.R., Polymer, 6, 437, (1965).
- [59].-Matsuo M., Polymer, 7, 421, (1966).
- [60].-Kato K., Koll.Z.u.Z.Polym., 220, 24, (1967).
- [61].-Haward R.N., Bucknall C.B., Pure and Appl. Chem., 46, 227, (1976).
- [62].-Lange F.F., Phil. Mag., 22, 983, (1970).
- [63].-Wagner E.R., Robeson L.M., Rubb.Chem.Technol., 43, 1129, (1970).
- [64].-Bucknall B., Yoshii T., Brit. Polym. J., 10, 53-59, (1978).
- [65].-Bascom W.D., Cottingham R.L., Jones R.L., Peyser P., J.Appl.Polym.Sci., 19, 2545, (1975).
- [66].-HYCAR reactive liquid polymers, Product data, B.F. Goodrich, Cleveland, (1983).

- [67].-A.S.T.M. D-638, "Test for tensile properties of plastics", A.S.T.M., 27, (1969).
- [68].-A.S.T.M. D-647, "Rec. practice of desing of molds for test specimens of plastic molding materials", A.S.T.M., 27, (1969).
- [69].-Williams J.G., "A linear elastic fracture mechanics (LEFM) standard for determing K_c and G_c for plastics", E.G.F., Newsletters, 8, 14-18, (1988/89).
- [70].-A.S.T.M. D-256, "Test for impact resistance of plastics and electrical insulating materials", A.S.T.M., 27, (1969).
- [71].-Kato K., Polym. Lett., 4, 35-38, (1966).
- [72].-Grifkins R.C., "Optical microscopy of metals", Sir Isaac Pitman and Sons Ltd. Melbourne, (1970).
- [73].-A.S.T.M. D-1238, "Measuring flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer", A.S.T.M., 27, (1969).
- [74].-Timoshenko S., "Resistencia de materiales" Tomo I, Espasa Calpe S.A., Madrid (1970).
- [75].-Williams J.G., Ford H., J.Mech.Eng.Sci., 6, 405-417, (1964).
- [76].-Outwater J.O., Murphy M.C., Kumble R.G., Berru J.T., "Double torsion technique as a universal fracture toughness test method", A.S.T.M. STP 559, 127-138, (1974).

- [77].-Pletka B.J., Fuller Jr.E.R., Koepke B.G., "An evaluation of Double-Torsion testing-experimental", A.S.T.M. STP 678, 19-37, (1979).
- [78].-Mc Kinney K.R., Smith H.L., J. Am. Cer. Soc., 56 n°1, 30-32, (1973).
- [79].-Evans A.G., J. Mat. Sci., 7, 1137-1146, (1972).
- [80].-Biswas D.R., Pujari W.K., J. Am. Cer. Soc., 64, 98, (1981).
- [81].-Heredia A.B., Martínez A.B., Anales Mecánica Fractura, 3, 199-206, (1986).
- [82].-A.S.T.M. E-399, "Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials", A.S.T.M., (1983).
- [83].-E.G.F., "Recommendations for determining the fracture resistance of ductile materials", European Group on Fracture, December 1989.
- [84].-ESIS Technical Committee, "A testing protocol for conducting J-R curve test on plastics", 4, March 1991.
- [85].-Green D.J., Nicholson P.S., Embury J.D., J.Mater. Sci., 14, 1413-1420 y 1657-1661, (1979).
- [86].-Heredia A.B., Martínez A.B., Rev. Plást. Mod., 363, 331-336, (1986).
- [87].-Heredia A.B., Martínez A.B., Rev. Plást. Mod., 396, 861-875, (1989).

- [88].-Kinloch A.J., Williams J.G., J. Mater. Sci., 15, 987, (1980).
- [89].-Kinloch A.J., J. Mater. Sci., 15, 2141, (1980).
- [90].-Butta E., Levita G., Marchetti A., Lazzeri A., Polym.Eng.Sci., 26, 63-73, (1986).
- [91].-Soldatos A.C., Burhams A.S., ACS Adv.Chem.Ser., 99, 531, (1971).
- [92].-Yee A.F., Pearson R.A., J.Mater.Sci., 21, 2462-2474, (1986).
- [93].-Bascom W.D., Ting R.Y., Moulton R.J., Riew C.K., Siebert A.R., J.Mater.Sci., 16, 2657-2664, (1981).
- [94].-Chen T.K., Jan Y.H., J.Mater.Sci., 27, 111-121, (1992).
- [95].-Pearson R.A., Yee A.F., J.Mater.Sci., 21, 2475-2488, (1986).
- [96].-Pearson R.A., Yee A.F., J.Mater.Sci., 24, 2571-2580, (1989).
- [97].-Martínez A.B., Heredia A.B., Rev.Plás. Mod., 366, 768-773, (1986).
- [98].-Williams J.G., "Fracture Mechanics of Polymers". Ellis Horwood Ltd., Chichester, (1984).
- [99].-Marshall G.P., Culver L.E., Williams J.G., Int.J. of Fracture, 9, 295-309, (1973).
- [100].-Turley S.G., J.Polym.Sci., C1, 101, (1963).

- [101].-Willersinn H., Makromol.Chem., 101, 297, (1967).
- [102].-Sommons P., Rubber Plast. Age, 48, 442, (1967).
- [103].-Rosen S.L., Polym.Eng.Sci., 7, 115, (1967).
- [104].-Bucknall C.B., Côte F.F.P., Partridge I.K., J.Mater. Sci., 21, 301-306, (1986).
- [105].-Bucknall C.B., Davies P., Partridge I.K., J.Mater. Sci., 21, 307-313, (1986).
- [106].-Bucknall C.B., Davies P., Partridge I.K., J.Mater. Sci., 22, 1341-1346, (1987).
- [107].-Keskkula H., Schwarz M., Paul D.R., Polymer, 27, 211, (1986).
- [108].-Nikpur K., Williams J.G., J.Mater.Sci., 14, 467-473, (1979).
- [109].-Ferguson R.J., Marshall G.P., Williams J.G., Polymer, 14, 451-459, (1973).
- [110].-Lange F.F., J.Amer.Ceram.Soc., 56, 714, (1971).
- [111].-Evans A.G., Phil.Mag., 26, 1327, (1972).
- [112].-Manson J.A., Sperling L.H., "Polymers blends and composites", Plenum Press, New York, (1976).
- [113].-Hashin Z.V.I., Shtrikman S., J.Mech.Phys.Solids, 11, 127, (1963).
- [114].-Paul B., Trans.Met.Soc. AIME, 218, 36, (1960).

- [115].-Kerner E.H., Proc.Phys.Soc.B., 69, 808, (1965).
- [116].-Huang Y., Kinloch A.J., J.Mater.Sci.Letters, 11, 484-487, (1992).
- [117].-Williams R.J.J., Comunicación presentada en el Simposio Iberoamericano de Polímeros. Vigo, CI-7, 27-29, (1992).
- [118].-Gordillo A., MasPOCH M.LL., Martínez A.B., Anales Mecánica Fractura, 9, 121-126, (1992).
- [119].-Gordillo A., MasPOCH M.LL., Martínez A.B., Simposio Iberoamericano de Polímeros, Vigo, C-53-IV, 285-286, (1992).
- [120].-Jun Kyung Kim, Robertson R.E., J.Mater.Sci., 27, 161-174, (1992).

M M M M
1 M M M M
M M M M

