

T SAN

 **UPC**  
UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE CATALUNYA

# **FRACTURA DE MEZCLAS DE POLICARBONATO CON ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO**

  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
DEPARTAMENT DE CIÈNCIES DELS MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LÚRGICA  
E.T.S.E.I.B.  
BARCELONA

Memoria presentada por:

**ORLANDO O. SANTANA PÉREZ**

para optar al grado de Doctor Ingeniero Industrial

Director:

**ANTONIO MARTÍNEZ BENASAT**

Catedrático de Universidad (UPC)

DEPARTAMENT DE CIÈNCIES DELS MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LÚRGICA

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

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA (UPC)

BARCELONA, FEBRERO DE 1997

Cuando la craze en crecimiento encuentra un dominio de PC, se crea una concentración de tensiones en la intercara. Una vez que se inicia la grieta, por ruptura de esta craze, si su velocidad es suficientemente alta (como cabría esperar en la zona inicial del proceso), el PC fractura en forma frágil en respuesta a esta concentración de tensiones.

A medida que la grieta avanza, pierde velocidad debido a los cambios continuos de dominios durante su propagación, por lo que llegaría un momento que el dominio de PC responde por estiramiento dúctil, produciéndose la falla local en la intercara y generando un freno al frente de grieta tal y como se muestra en la figura 5.7.7.b y c.

Debido a la situación morfológica existente en esta composición, el frente de avance de grieta encontrará una segunda región con dominios de ABS de mayor dimensión e interconectados localizado hacia el final de la superficie disponible para su propagación. Esta nueva región, por efecto de la concentración de tensiones, responderá ante la sollicitación aplicada formando nuevos crazes como consecuencia de la menor tensión que requiere esta fase para la iniciación de estas estructuras. Esto generará un segundo frente de grieta y que de nuevo presentará el proceso de desaceleración descrito con la posibilidad de volverse a presentar la nueva aceleración dependiendo de la longitud inicial de entalla.

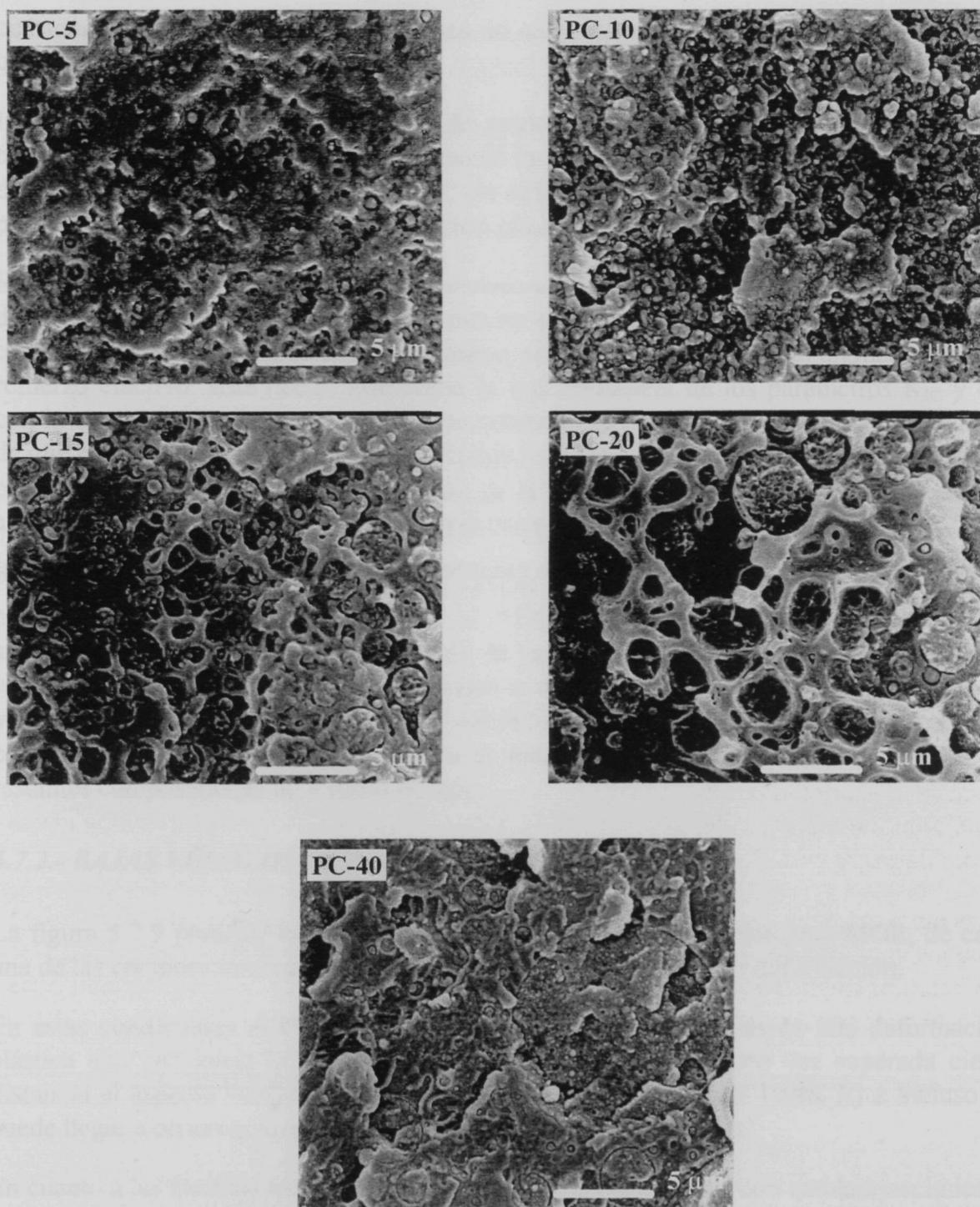
Si la longitud inicial de la entalla es grande, la probabilidad de una segunda aceleración queda disminuida ya que el frente de grieta entraría en la región con dominios totalmente estratificados de capas finas, que además de estar sometidos a compresión, hecho que suprimiría la aparición de nuevas crazes, la componente hidrostática del tensor esfuerzo en esta zona es despreciable, favoreciendo un estado de tensión plana, promoviendo la falla por desgarro plástico (figura 5.7.6 zona IV).

Dichas observaciones concuerdan con los resultados obtenidos al aplicar LEFM, el hecho de que los dominios de ABS puedan presentar crazing, que como se sabe son precursores de la fractura frágil, hace que los valores de tenacidad disminuyan con respecto a las composiciones con morfología relativamente homogénea (PC-5 a PC-20).

### **5.7.1.3.- CONDICIONES CRIOGÉNICAS**

Tal y como era de esperar, todas las superficies correspondientes a las mezclas presentaron aspectos similares a los niveles de magnificación empleados en el estudio por microscopía óptica, caracterizadas por superficies totalmente lisas, sin emblanquecimiento apreciable.

A las magnificaciones empleadas en las observaciones SEM (figura 5.7.8), todas las composiciones presentan evidencias de falla en la intercara de los dominios, lo que



*Figura 5.7.8.- Microfotografías SEM de las superficies de fractura en condiciones criogénicas y altas velocidades de sollicitación (1 m/s) de los diferentes sistemas estudiados.*



ocasiona que la transmisión de tensiones no sea efectiva, debilitando el sistema, con lo que la tenacidad disminuye.

Igualmente se puede observar cierto grado de cavitación dentro de los dominios considerados como ABS, quizás producto de la cavitación de las partículas de Butadieno dada las dimensiones de que presentan, sin embargo no se observan manifestaciones de procesos relacionados con una deformación plástica extensiva.

Si bien la densidad numérica de microvacíos va en aumento a medida que la proporción de copolímero aumenta, parece ser que esta no es suficiente para disminuir la tensión a la cedencia local a estas temperaturas de ensayo, por lo que no representan un mecanismo de refuerzo efectivo. Este hecho justificaría la independencia de los parámetros  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  con la composición de la mezcla en estas condiciones de ensayo, reforzando la hipótesis de que el comportamiento a la fractura en este rango de composiciones viene regido por el comportamiento del PC, específicamente de la relajación  $\beta$  o sub-Tg que este presenta alrededor de la temperatura empleada en el ensayo.

Para el sistema PC-40 la proporción de cavitación, falla en la intercara y decohesión es menor, mostrando un aspecto similar al ABS. Podría pensarse en que debido a la situación morfológica y la co-continuidad de las fases, la grieta que presumiblemente se genera en los dominios ABS se propague a una velocidad tal que por la naturaleza viscoelástica del sistema la relajación  $\beta$  del PC no sea efectiva para minimizar su efecto, con lo que los valores de energía para la iniciación de la grieta sea inferiores a las restantes composiciones tal y como ocurrió.

### 5.7.2.- BAJAS VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN

La figura 5.7.9 presenta las superficies de fractura, observadas mediante MOR, de cada una de las composiciones de mezcla estudiadas a esta velocidad de deformación.

En estas condiciones el PC mostró una superficie con evidencias de alta deformación plástica una vez inicia la propagación (zona I). Sin embargo una vez superada cierta distancia el aspecto vuelve a ser completamente liso e iridiscente (zona II) e incluso se puede llegar a observar la zona denominada “*mackerel*” (zona III).

En cuanto a las mezclas todas presentaron superficies de fractura con emblanquecimiento generalizado, contracción lateral y gran deformación plástica, caracterizada, por lo menos hasta un 20 % de ABS, por líneas de rasgado con desviación en su trayectoria hacia los extremos de la probeta. Hechos que ratifican el estado de tensión plana que se genera durante la propagación de la grieta.

En el caso del PC-40 se observa una superficie bastante desgarrada, llegándose a apreciar un cambio en el plano de propagación de la grieta. Este patrón puede corresponder al denominado en la literatura como “POP-IN”, caracterizado por la formación de un “valle” en la zona central de la superficie de fractura, producto de la triaxialidad que se registra en esta zona que hace que la grieta durante su propagación se interne relajando el estado de tensiones general. Asimismo se llegó a observar ciertas marcas parabólicas en esta región, lo que se atribuye a la intersección del frente de avance de grieta principal con sistemas de grietas secundarias que se propagan en planos ligeramente diferentes a la principal.

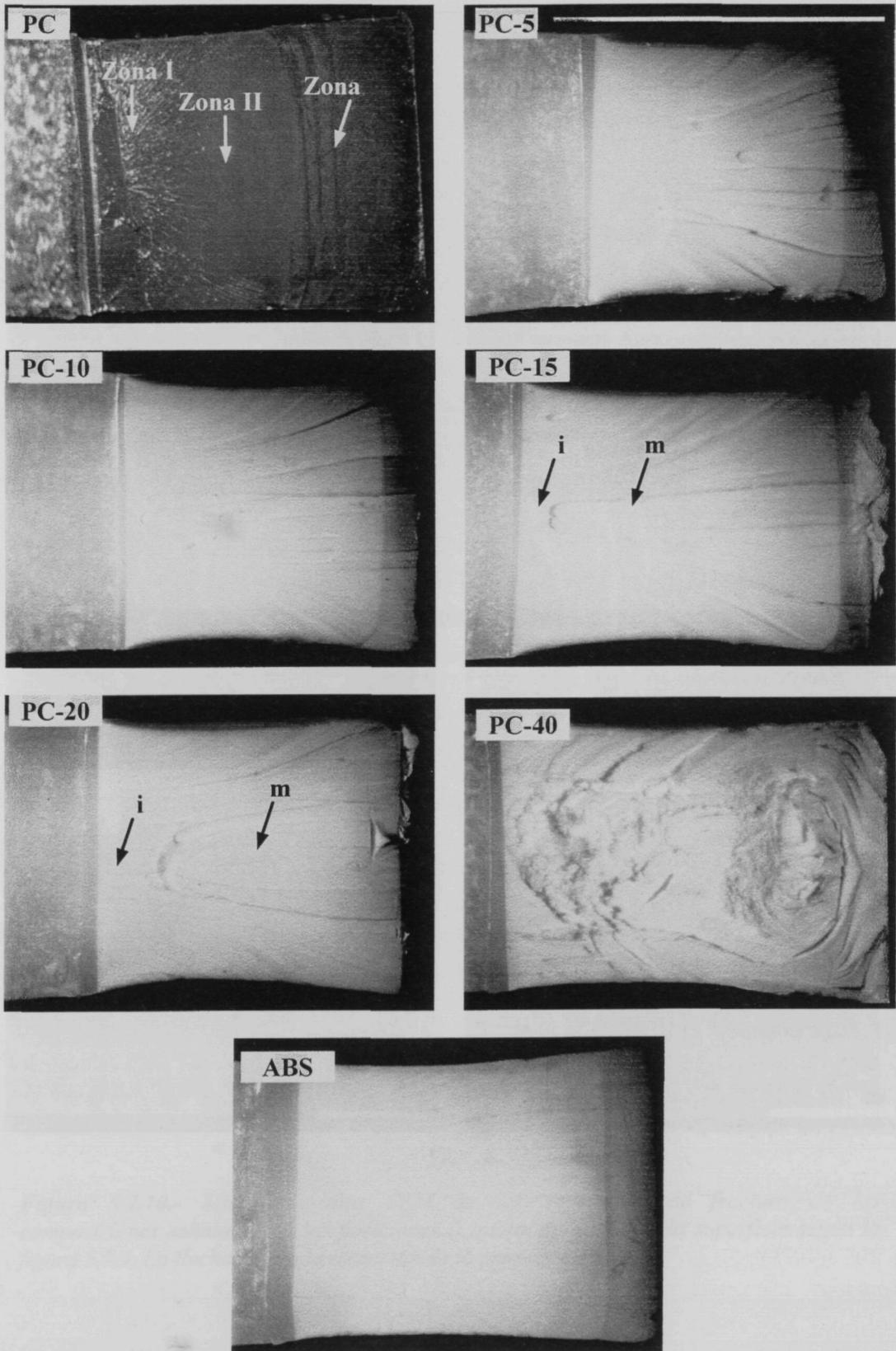
En cuanto al ABS presentó un aspecto menos desgarrado y con menor contracción latera que las mezclas, lo que pone en evidencia mecanismo dilatacionales de deformación a lo largo de toda la superficie que compensan la componente hidrostática del tensor de esfuerzos.

Mediante las observaciones realizados por SEM, todas las composiciones mostraron evidencias de cavitación y deformación plástica extensiva del material intercavidades, cuya proporción y dimensión aumentaba con el contenido de copolímero en el medio, tal y como puede observarse en la figura 5.7.10.

La zona de iniciación de propagación de la grieta (i) del sistema PC-20 muestra un aspecto menos deformado que en el PC-15, sin embargo en las zonas intermedias de la superficie (m) observamos una proporción superior de desgarramiento plástico, lo cual indicaría una mayor deformación plástica, es decir un mayor trabajo durante la propagación que no durante la iniciación, hecho que fue observado y discutido en la correspondiente al estudio fractográfico a altas velocidades de sollicitación.

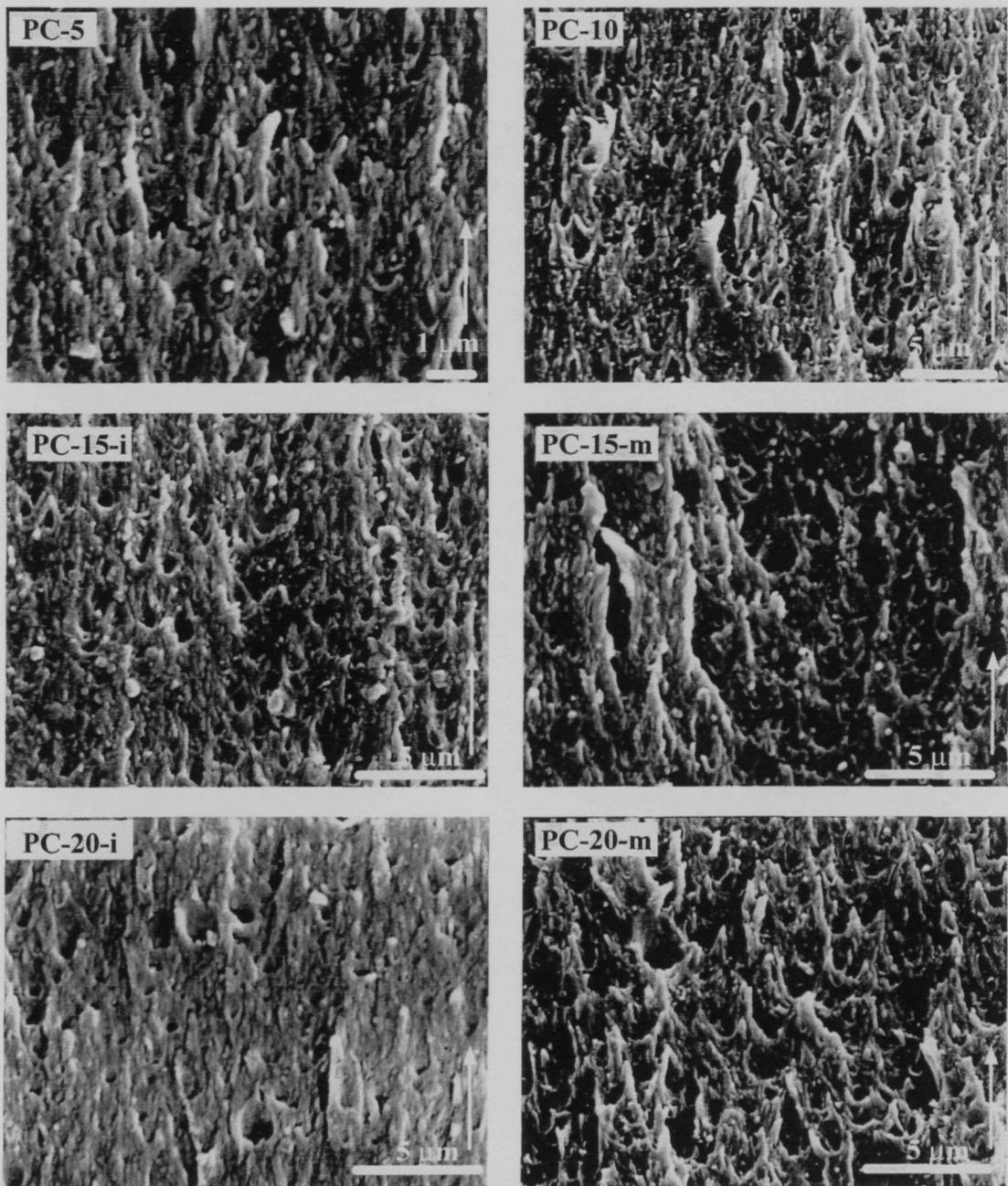
Con respecto al PC-40 el patrón observado merece especial atención. La figura 5.7.11 muestra la superficie de fractura vista en SEM. En ella es apreciable una franja ovalada caracterizada por un alto grado de cavitación y deformación de los vacíos generados. Esta región concuerda con las zonas que presentan una elevada velocidad de cizalla durante el patrón de flujo fuente que se presenta durante el llenado de la cavidad y que corresponde a los dominios con un aspecto co-continuo en la dirección perpendicular al flujo.

Observando detenidamente cada zona se pudo apreciar que la zona central, correspondiente a dominios irregulares y no interconectados, presenta un aspecto altamente deformado, carente de falla o decohesión entre las fases y evidencias iniciación de grietas en diferentes niveles. En la región cercana a la franja ovalada se observa un gran número cavitación en la intercara PC-ABS e incluso existen evidencias de estiramiento en los dominios de ABS. Esta zona concuerda con la región que presenta un aspecto relativamente uniforme en las microfotografías MOR, por lo que podría decirse que gracias a esta región y el tipo de falla que se presenta, el frente de grieta tiende a



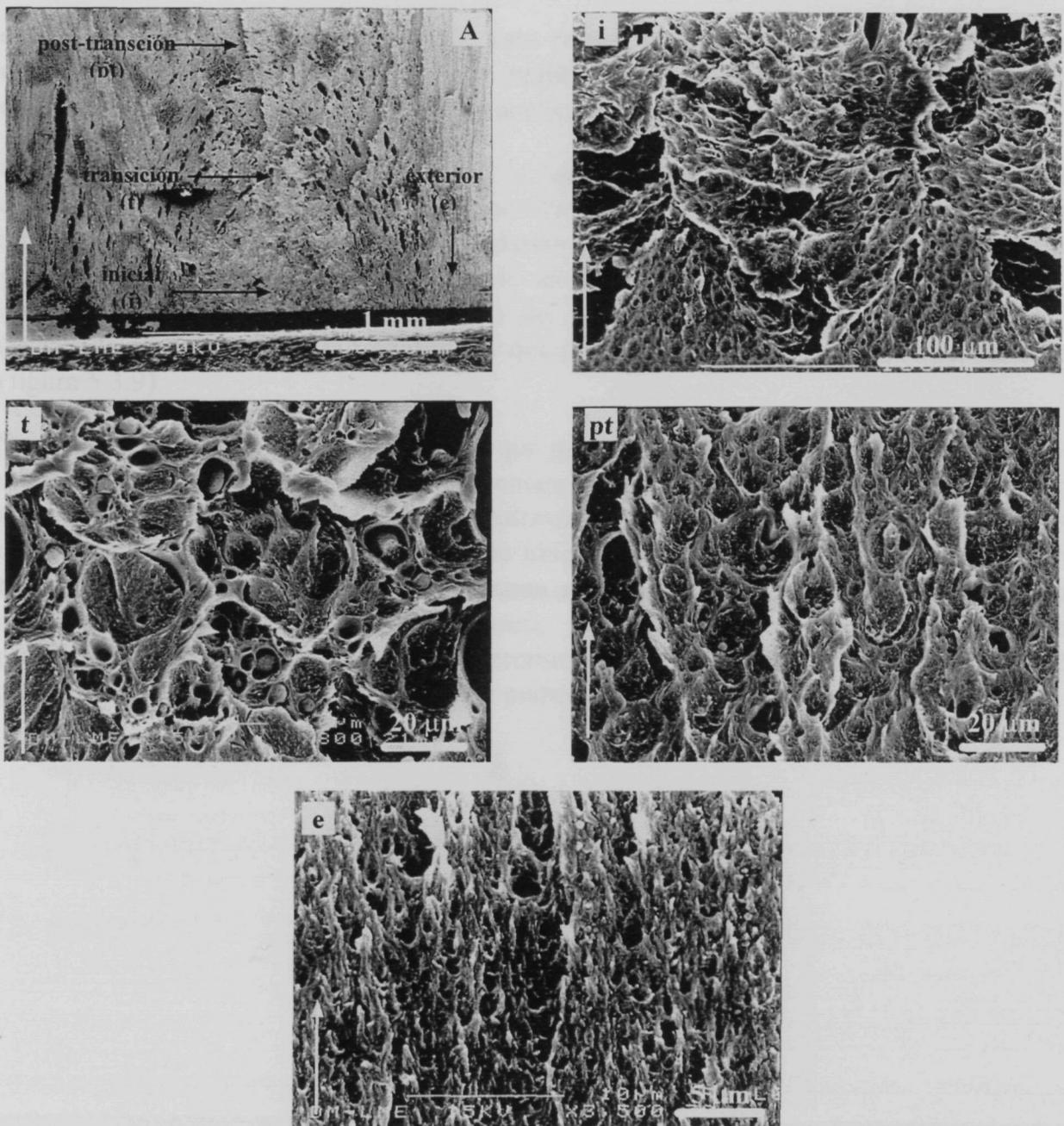
*Figura 5.7.9.- Fotografías de la superficies de fractura, observadas mediante MOR, del PC, del ABS y de las diferentes composiciones de mezcla.*





*Figura 5.7.10.- Microfotografías SEM de las superficies de fractura de las composiciones señaladas en las posiciones i) inicio, m) mitad de la superficie según la figura 5.7.9. La flecha indica la dirección de la propagación.*





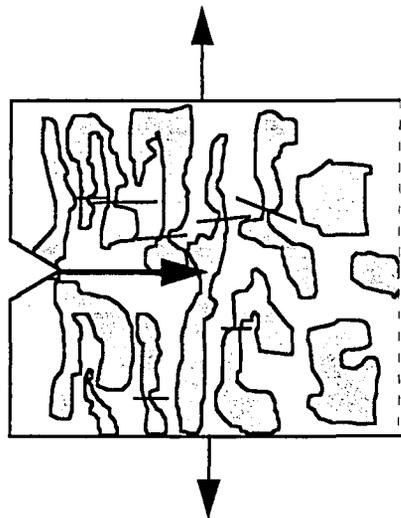
**Figura 5.7.11.-** Microfotografías SEM de la superficie de fractura a bajas velocidades de sollicitación de PC-40. (A) Vista general; (i) zona inicial; (t) zona de transición; (pt) zona posterior a la transición; (e) zona exterior.



estabilizarse y que una vez superada esta franja, el sistema adquiere de nuevo las características inestables iniciales, con mayores evidencias de desgarró. De nuevo estaríamos en presencia de un proceso de aceleración-desaceleración de grieta.

Como mencionamos anteriormente hacia la zona cercana a la entalla se puede observar que existen varios niveles o planos de superficie de fractura (figura 5.8.11), lo que puede atribuirse a la existencia de grietas secundarias que se propagan en planos diferentes a la generada por la entalla. Esto último puede ser consecuencia del tipo de morfología co-continua que se presenta en el sentido del flujo durante el llenado de la cavidad (perpendicular al plano de la fotografía) y que presentan una sección transversal variable (figura 5.3.9).

Suponiendo que estos dominios sean los que promuevan la falla del sistema debido a su menor resistencia a la tracción y porcentaje de alargamiento a la ruptura - hecho comprobado en los ensayos de tracción realizados (sección 5.4) - cabría esperar entonces que el punto de rotura de este dominio se ubique en aquella región con menor sección transversal, con lo que se generaría, durante el ensayo de mecánica de fractura y en respuesta al modo I de apertura de grieta, sistemas de grietas secundarias que se propagarían en planos y a velocidades diferentes a la pregrieta efectuada. La figura 5.7.12 representa un esquema de la situación que pudiera estarse presentando.



**Figura 5.7.12.-** Esquema hipotético de la formación de sistemas secundarios de grietas en la composición PC-40 durante la apertura en Modo I. Las zonas sombreadas corresponden a los dominios de ABS. Los segmentos de recta señalan los posibles puntos de falla del dominio. La flecha gruesa indica el plano de propagación de la grieta principal.

Hacia los extremos de la probeta la superficie presenta un aspecto mas regular y quizás menos “inestable” con una elevada proporción de desgarró y cavitación. En este caso hay

considerar que la morfología estratificada que se presenta en estas regiones, donde la sección transversal (vista en el sentido del flujo) de los dominios es uniforme. Aunado a este hecho también se tiene que el grado de triaxialidad es menor como consecuencias de los efectos de borde, que promueve la cedencia local confiriéndole un carácter más estable a la propagación.

Es importante destacar que globalmente el nivel de desgarro sufrido en esta composición de mezcla es sensiblemente inferior al observado en el resto de las composiciones, lo que le confiere al sistema características relativamente frágil.

### **5.7.3.- RESUMEN**

Es de destacar que el mayor cúmulo de información ha sido obtenido a partir de los estudios a altas velocidades de deformación, quizás debido a las características viscoelásticas del sistema que permite diferenciar las etapas de la propagación de la grieta y extrapolar la situación a las condiciones menos rigurosas que se presentan a bajas velocidades de sollicitación.

Es evidente que la cavitación de partículas provenientes del ABS contribuye de forma relevante al refuerzo del sistema, presentando su mayor efectividad a altas velocidades de sollicitación y temperatura ambiente. Este mecanismo adicional de deformación es menos crítico hacia los extremos de las probetas, sobre todo en las composiciones donde la disposición de los dominios correspondientes a ABS, permiten que estos actúen como fibras sometidas a tracción que debido a su menor resistencia a la tracción provocan la falla de la intercara PC-ABS, acelerando la cedencia local de la matriz más rígida.

También hay que acotar que el grado de efectividad de la cavitación viene determinada por la composición del sistema. A mayor contenido de ABS la proporción de dominios susceptibles de formar crazes, precursores de la fractura frágil, es mayor, por lo que se verá favorecida la propagación de la grieta, con lo que la iniciación de la grieta requerirá de menores niveles de tensión y/o energía. El comportamiento posterior vendrá determinado por la acción adicional de los dominios orientados.

La homogeneidad en el patrón de propagación de grieta para las diferentes composiciones de mezcla se mantiene hasta que se presenta una situación morfológica irregular como consecuencia de la composición de la mezcla y que en nuestro caso se ubica alrededor de un 40 % en peso de ABS. De acuerdo con las características superficiales observadas mediante MOR y SEM, el avance de la grieta presenta un proceso de aceleración-desaceleración similar al de los materiales compuestos, cuyas características visuales varían con la velocidad de sollicitación empleada.

## CAPÍTULO 6

### DISCUSIÓN GENERAL

De acuerdo con las evidencias calorimétricas y morfológicas obtenidas, las mezclas PC/ABS en el rango de composiciones aquí estudiadas, presentan las características de sistemas multifásicos con cierto grado de miscibilidad entre ellas.

Este hecho, aunando a la selección de parámetros de mezclado idóneos como lo fue un perfil de temperatura con un máximo de 280 °C donde la viscosidad de los materiales de partida eran similares, han permitido conseguir un grado de dispersión y distribución uniforme dentro del rango de composiciones que así lo permitían, lo que ha influido de manera notable en las propiedades finales del producto, siendo quizás las que merecen un análisis detallado las mecánicas.

A nivel reológico es de destacar la disminución de la viscosidad y su aumento de sensibilidad con la temperatura a medida que la proporción de terpolímero aumenta, lo que le confiere a los sistemas PC/ABS una mayor facilidad en la procesabilidad. Un aspecto interesante es el aumento del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), directamente relacionado con la capacidad de recuperación del fluido una vez que cesa la cizalla impuesta, y que determinará, en gran parte, el grado de “evolución morfológica” durante la etapa de post-moldeo.

La caracterización morfológica efectuada mediante las técnicas de microscopía electrónica (SEM, TEM y *Backscattering*) pone de manifiesto un gradiente morfológico complejo a partir de un 15 % de ABS en el sistema. Por debajo de esta composición se obtiene una distribución de dominios uniformes y aislados, sin evidencias de orientación preferencial en el sentido de la inyección.

Una vez superado el 10 % de ABS, se observa la típica región “skin layer” característica de las piezas obtenidas por este proceso de transformación. Constituida por dominios altamente elongados en la dirección del flujo de llenado de la cavidad, lo cuales presentan un patrón tipo “collar”, donde las partículas aisladas y/o aglomerados de la fase butadiénica están interconectados por filamentos de SAN libre, mantenidas gracias a la fase injertada de SAN que presentan estas.

A partir de un 40 % en peso de ABS, se presenta un cambio morfológico importante producto de una inversión de fases. En este caso la región central presenta un aspecto

coalescente y co-continuo, para ir evolucionando a una morfología estratificada a medida que nos acercamos a las zonas externas de la pieza.

Estas variaciones morfológicas junto con el grado de miscibilidad parcial que presentan los componentes de la mezcla, han influido de manera notable en las características mecánicas y fractográficas de las mezclas analizadas.

Así, hemos observado que de los parámetros mecánicos evaluados, el que mayor dependencia ha presentado con la composición ha sido la *Tensión a la Cedencia* ( $\sigma_y$ ), específicamente la determinada a tracción, que ha mostrado la disminución esperada con el aumento de terpolímero en el medio.

La tendencia observada en esta dependencia en un principio puede ajustarse a una *Ley básica de Mezcla en Isodeformación* asumiendo un grado de adhesión interfacial óptimo, hasta un 15 % de ABS, a partir de donde se observa una desviación negativa de la misma. En vista de esta desviación parece ser más idóneo describir la tendencia considerando los cambios en la interfase como lo postula *Puckánszky, Turcsányi y Tüdös* [144], cuantificados de forma indirecta por una constante  $\beta$  que depende de las características geométricas y mecánicas de la interfase.

Al aplicar este modelo se observó una disminución del factor  $\beta$  a partir de un 15 % en peso de ABS en la mezcla, coincidiendo con las composiciones que presentaron un mayor grado de anisotropía morfológica. Esta disminución, según los autores, acusa variaciones tales como una disminución del área interfacial específica, lo cual puede ser perfectamente atribuido al aumento de la relación de aspecto (eje mayor/eje menor) de los dominios.

Ahora bien, ¿En que forma puede estar influyendo esta disposición morfológica de los dominios?. Al ser la resistencia a la tracción del ABS inferior a la del PC, cabe esperar que los dominios elongados de las regiones exteriores de las probetas entren en cedencia, estriccionen y se presente una falla en la intercara PC-ABS por efecto de este “estiramiento en frío”. La concavidad matriz-vacío así formada genera una concentración de tensiones local que puede promover la cedencia del conjunto a tensiones aplicadas o externas menores.

Si a este hecho se suma los efectos de borde característicos en esta región y las condiciones de tensión plana en que se realiza el ensayo, no es de extrañar esta aparente desviación negativa de la “aditividad simple” de las propiedades.

El comportamiento a fractura igualmente se vió influenciado mostrando un amplio rango de comportamiento sobre todo a altas velocidades de sollicitación: fractura frágil, fractura con cedencia limitada y fractura con cedencia extensiva. En vista de este espectro amplio de comportamientos a la fractura nos hemos visto en la necesidad de aplicar los

postulados propuestos para la cuantificación de la fractura tanto por la *Mecánica de la fractura Elástico-Lineal* (LEFM) como por la *Mecánica de la fractura Elastoplástica* (EPFM).

A altas velocidades de deformación el proceso de fractura hasta un 10 % transcurre con características frágiles, pudiendo ser descrito por los criterios planteados en la LEFM. A partir de esta composición, salvo PC-40, el grado de deformación plástica generado en la punta de la grieta es tal que impide aplicar satisfactoriamente la LEFM, requiriéndose el empleo de un análisis que considere estas situaciones.

En estas condiciones el sistema PC-40 presentó un comportamiento bastante característico el cual podríamos definirlo como mixto (inicio frágil con conclusión dúctil) y que pudiera asociarse a un patrón de aceleración-desaceleración del frente de propagación de grieta. En este caso se ha intentado describirlo, con cierto éxito, mediante la LEFM de forma similar a como se aplica en materiales compuestos en base a resinas termoestables.

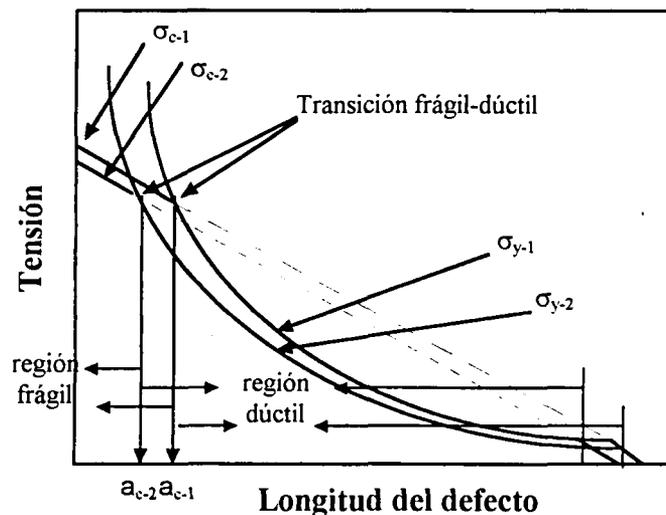
A bajas velocidades de deformación todo el rango de composiciones presentó evidencias de una ruptura dúctil: desgarro y gran cantidad de emblanquecimiento, acompañado de curvas carga-desplazamiento con alto grado de “no-linealidad”, por lo que para su descripción se ha empleado la EPFM a través del concepto de Integral J. En este caso el uso de la definición de “línea de enrromamiento” queda descartado como criterio para la definición del valor  $J_{IC}$  ya que la zona de deformación plástica que se genera durante el ensayo no puede ser descrita correctamente por la teoría de la plasticidad, por lo que hemos preferido aplicar el método de curva patrón ( $J_{0-CP}$ ) basados en las observaciones obtenidas por *Narisawa y Takemori* [83].

Debido a las dificultades técnicas que acarrea la determinación de las curvas  $J-\Delta a$ , sobre todo en los ensayos realizados en condiciones de impacto CHARPY, hemos aplicado el análisis de *Trabajo específico esencial de fractura* propuesto por *Cotterell y Reddel* [90] en base a la idea de Broberg [89]. Si bien las condiciones geométricas para el análisis no son satisfechas, al realizar el análisis y comparar los valores de  $\omega_e$  con los  $J_{0-CP}$ , encontramos que cumplían las equivalencias planteadas y demostradas por diversos autores entre ambos parámetros. Este hecho nos permitió validar aquellos valores obtenidos a altas velocidades de sollicitación para las composiciones en las que la aplicación de la LEFM no era válida, obteniendo de esta forma la tendencia general del comportamiento a la fractura. de nuestras mezclas.

En líneas generales se puede decir que el consumo energético para el inicio de la propagación de grieta aumenta hasta un 15 % de ABS en el sistema presentándose una caída súbita para un 40 % en peso de ABS, tendencia que se observa tanto a altas como a bajas velocidades de sollicitación.

Comparando los parámetros obtenidos a altas velocidades de deformación con los de baja velocidad de deformación, encontramos ciertas variaciones interesantes. Para las composiciones minoritarias en ABS (PC-5 y PC-10) el consumo de energía al inicio de la propagación de la grieta disminuye con el aumento de la velocidad de sollicitación. Esto puede ser atribuido al carácter viscoelástico del sistema. Como se sabe un aumento en la velocidad de deformación impuesta implica una mayor tensión al momento de la cedencia o al momento de iniciación de crazes. Pareciera ser que el aumento en esta última no es tan marcado como en el  $\sigma_y$ , por lo que antes de alcanzar la cedencia el sistema, en estas condiciones de ensayo, se generan crazes, con lo que se promueve las características frágiles de la mezcla.

A partir de un 15 % de ABS, salvo el sistema PC-40, observamos que las variaciones debido al aumento de la velocidad de sollicitación son imperceptibles. En este caso se puede decir que el nivel de disminución que ha sufrido  $\sigma_y$  por la adición de ABS es tal que aun considerando el aumento que sufre por efecto viscoelástico este no es suficiente para promover una ruptura frágil del sistema. Esto nos sugiere que el sistema, visto desde el punto de vista del PC, pierde sensibilidad a la entalla y sufre una modificación importante en su transición de fractura frágil-dúctil, es decir el tamaño de defecto intrínseco del sistema disminuye, tal y como puede observarse en el esquema de la figura 6.1 donde se representa la variación de las curvas de “Resistencia Residual” propuesta por Feddersen [157] donde se representa la máxima tensión que soporta una probeta en función de la longitud de la entalla.



**Figura 6.1.-** Esquema de la disminución del tamaño de defecto intrínseco.  $\sigma_y$  es la tensión a la cedencia;  $\sigma_c$  tensión de fractura frágil (crazing);  $a_c$  tamaño de defecto crítico para la transición frágil-dúctil. Los subíndices 1 y 2 representa el valor antes y después de la modificación.

El aumento observado en el parámetro energético a las velocidades de impacto con respecto a las de baja velocidad de sollicitación para el PC-40 puede estar relacionado a la situación morfológica existente. Es probable que debido a las características coalescentes del sistema el calentamiento adiabático, producto de la baja capacidad conductora de calor que estos presentan y de las altas velocidades de propagación de la grieta, sea más efectivo en la disminución de la cedencia local de la fase más susceptible (SAN), con lo que la energía requerida para la propagación de grieta incrementa.

Tras el estudio fractográfico realizado, se ha verificado que el factor más importante durante los procesos de microdeformación es la cavitación de partículas, evento que favorece la relajación de tensiones triaxiales y que promueve la cedencia por cizalladura del sistema, aumentando de esta forma la tenacidad del sistema.

El grado de efectividad de este evento (cavitación), según nuestras observaciones, depende de dos factores. Por un lado de la temperatura a la cual se lleve cabo el proceso. En condiciones criogénicas el proceso de relajación parece no ser efectivo debido a la elevada tensión de cedencia que presentan las fases en estas condiciones, situación que parece ser crítica en el PC-40. Debido a la similitud de los valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  entre las diferentes composiciones de mezcla y el PC, suponemos que la fractura en estas condiciones está determinada por la relajación secundaria ( $\beta$  o sub-Tg) del PC que ha sido señalada por diversos autores como la responsable de la elevada tenacidad que este material presenta.

Como segundo factor estaría la proporción de segunda fase presente. Como se sabe el ABS presenta un mecanismo de deformación de interacción entre *Crazes* y *Bandas de cizalladura*. Si consideramos que esta es la fase minoritaria y que tiende a formar dominios aislados - por lo menos en la región central de la probeta y composiciones minoritarias en ABS - cabe pensar en que la posibilidad de formación de *crazes* en esta fase sea muy baja al encontrarse confinada a dominios tan pequeños, actuando, por si solo, como partículas propensas a cavitarse, y que a la larga favorece la aparición de la cedencia en el PC.

A medida que el dominio de ABS va en aumento y pasa cierta dimensión crítica que se presume sea alrededor de un 15 % en el medio, las posibilidades de aparición y propagación de crazes dentro de estos es mayor, sin embargo, como consecuencia de las cavitaciones de partículas de butadieno que promuevan la cedencia estas encontrarán freno. Esta situación pareciera justificar el hecho de que los valores de iniciación de PC-20 se muestren inferiores a los obtenidos para el PC-15.

Hacia las capas exteriores, debido a la morfología generada y las condiciones de tensión plana que se presentan en esta región de la probeta, el mecanismo de cavitación es de menor importancia. Es perfectamente viable que los dominios elongados de segunda fase ubicados en esta parte del sistema se comporten como miniprobetas sometidas a tracción

debido al modo de apertura de grieta que se genera durante el ensayo, presentándose el efecto promotor de cedencia explicado anteriormente.

Es evidente que a medida que la región que presente mayor orientación aumente, la triaxialidad del centro de la probeta es aliviada, con lo que la propagación de la grieta ya iniciada se vea, en cierto modo, impedida o que genere mayor deformación plástica durante su extensión, con lo que el trabajo para su propagación sea mayor. Este efecto puede explicar la tendencia observada en el parámetro  $dJ/da$  que como se ha dicho describe la resistencia a la propagación de la grieta una vez iniciada .

Ahora bien, ¿que puede estar sucediendo en PC-40 si consideramos que la proporción de sección orientada es superior?. Las evidencias encontradas mediante fractografía muestran un patrón caracterizado por una alta inestabilidad durante la propagación y que presenta un proceso cíclico de aceleración-desaceleración que se manifiesta de forma diferente dependiendo de la velocidad de sollicitación.

Considerando la idea de una competencia entre la generación y propagación de crazes (capaz de iniciar la grieta) y la cavitación de partículas, esta situación indicaría que debido a las dimensiones de los dominios de ABS en la zona central, la grieta iniciada sobrepasa una dimensión y una velocidad para la cual los micromecanismos adicionales (cavitación) se ven impedidos o muestran menor eficacia en el refuerzo.

Si bien se ha logrado obtener sistemas con una “tenacidad” mejorada, no hay que olvidar un hecho importante y es la disminución del rango térmico de utilidad, con respecto al PC, que estos sistemas presentan, tal y como se deduce de la variación de las Temperaturas de Distorsión bajo carga (HDT) y de Indentación VICAT. Con respecto a este último parámetro cabe destacar la caída abrupta que se presenta en el PC-40, ubicándose muy cerca al obtenido en el ABS. Este hecho puede ser atribuido a la morfología estratificada que presenta las zonas expuestas a la indentación y que como se ha visto presenta una mayor densidad relativa de dominios de segunda fase (ABS) que son más susceptibles a la indentación.

## CAPITULO 7

### CONCLUSIONES

1. Aplicando el criterio basado en los desplazamientos de las señales de Tg de las fases y según los resultados obtenidos por DSC podemos decir que los sistemas PC/ABS muestran una miscibilidad parcial. Aparentemente el ABS muestra un mayor grado de actividad físico-química que el PC.
2. Los ensayos reológicos dinámicos son de gran utilidad en la determinación de las propiedades reológicas a bajas velocidades de deformación. En este caso planteando un conjunto de suposiciones razonables, es posible aplicar el modelo planteado por Spriggs [111] donde la viscosidad dinámica ( $\eta'$ ) puede ser relacionada con la viscosidad aparente en cizalla ( $\eta_{ss}$ ), por lo que las propiedades pueden ser determinadas con un consumo mínimo de material.
3. Si bien la limitación más importante en estos ensayos es la baja velocidad de cizalla que puede ser aplicada, un análisis cuidadoso aplicando el principio de superposición de Tiempo-Temperatura permite extrapolar de forma razonable las propiedades en el rango de cizalla empleado en los procesos de transformación tradicionales.
4. Las mezclas presentan un comportamiento reológico similar al ABS, es decir a bajas frecuencias se caracterizan por presentar propiedades similares a un flujo de partículas. A medida que el contenido de ABS aumenta en la mezcla, la viscosidad y su sensibilidad térmica disminuyen y su capacidad de recuperación una vez cesado el flujo incrementa. Este comportamiento es importante ser tomado en cuenta cuando se desea realizar una curva reológica en un amplio rango de velocidad de cizalla.
5. A velocidades de deformación comparables a las observadas en transformación la viscosidad de las diferentes composiciones de mezcla son inferiores a la del PC y su sensibilidad frente a variaciones de la temperatura es mayor, lo que proporciona una mejora substancial en el procesamiento.
6. A nivel morfológico los sistemas muestran un gradiente morfológico dependiente de la composición del sistema:
  - Bajos contenidos de ABS (PC-5 y PC-10): una dispersión fina y homogénea de dominios esféricos en casi toda la sección de la probeta.

- Contenido intermedio de ABS (PC-15 y PC-20): dispersión homogénea de dominios esféricos en la zona central, sin orientación preferencial. Hacia las zonas exteriores se caracteriza por la típica “skin layer” formada por estructuras tipo collar (bead-string) orientadas en el sentido del flujo, en la que partículas o aglomerados de Butadieno están interconectados por filamentos de SAN libre.
  - Composiciones de mezcla con cantidades equiparables de materiales de partida (PC-40): las evidencias encontradas demuestran un proceso de inversión morfológica considerable. Zona central caracterizada por dominios irregulares y coalescentes que en el sentido del flujo forman una morfología co-continua. Zonas exteriores con una morfología totalmente estratificada.
7. La rigidez de los sistemas PC/ABS en el rango de composiciones estudiados no presenta modificaciones considerables con la composición. La resistencia a la cedencia de las mezclas PC/ABS disminuye con el contenido de ABS. La tendencia observada hasta un 10 % en peso de ABS indica que la disminución viene determinada por el contenido de terpolímero. A partir de esta proporción juegan factores adicionales como por ejemplo la situación morfológica generada
  8. A altas velocidades de sollicitación (1 m/s) la fractura es frágil hasta un 10 % de terpolímero pudiendo ser descrito por la LEFM. A partir de esta composición, las composiciones presentan una fractura caracterizada por una alta deformación plástica y emblanquecimiento de la superficie, así como por curvas con un grado de “no-linealidad” elevado, impidiendo la aplicación de los criterios postulados en la LEFM.
  9. En estas condiciones de ensayo la composición PC-40 presenta un comportamiento mixto: iniciación frágil y conclusión dúctil, por lo que puede ser descrito por la LEFM con un tratamiento similar al considerado en sistemas compuestos con matriz de resinas termoestables.
  10. En condiciones criogénicas y velocidades de impacto (1 m/s), todas las composiciones presentan un comportamiento frágil y la fractura está regida por la relajación secundaria del PC (relajación  $\beta$ ), exceptuando la composición PC-40 donde el valor reportado está por debajo del PC.
  11. A bajas velocidades de sollicitación (1 mm/min) todas las composiciones mostraron un comportamiento dúctil, con alta deformación plástica y emblanquecimiento en su superficie, requiriéndose de la aplicación de la EPFM mediante el concepto de integral J.

12. La zona de deformación que se genera durante la propagación de la grieta en aquellas composiciones que presentaron un comportamiento altamente dúctil no puede ser descrita mediante la teoría de Plasticidad, por lo que el uso del concepto tradicional de “línea de enrromamiento” no es válido para la evaluación de la Integral J en el inicio de la propagación de la grieta. En este es de mayor utilidad y confiabilidad el método de curva patrón basado en los trabajos de *Narisawa y Takemori* [83].
13. El análisis de Trabajo Esencial de fractura en este tipo de geometría es una herramienta útil en la determinación de un parámetro característico de iniciación de propagación de grieta sobre todo en condiciones de ensayo donde la aplicación del concepto de integral J presente dificultades técnicas. Sin embargo, se recomienda la comprobación previa del comportamiento de la zona de deformación plástica generada para asegurar la validez de la aplicación.
14. En general el consumo energético para el inicio de la propagación de la grieta aumenta hasta un 15 % en peso de ABS en el medio, presentándose una caída súbita para un 40 % de ABS como consecuencia de la situación morfológica presente. No obstante, al considerar el trabajo total para el inicio y propagación de la grieta, el aumento se registra hasta un 20 % de ABS, lo que se manifiesta con una superficie con mayor proporción de desgarro. En este caso el parámetro propuesto por *Will* [151] ( $J_{IC} * T_m$ ) constituye una buena vía de cuantificación del proceso global de fractura.
15. El criterio de módulo de rasgado ( $T_m$ ) como iniciación de propagación y caracterización de propagación de la grieta falla en este tipo de mezclas debido a que la deformación del sistema no puede ser descrito por la Teoría de la Plasticidad, por lo que en este caso es más recomendable considerar la tendencia de  $dJ/da$  determinada en la región cercana a la propagación.
16. Un aumento de la velocidad de sollicitación provoca la disminución de la energía requerida para el inicio de propagación de la grieta en las composiciones minoritarias en ABS (PC-5 y PC-10). Esto nos indica que el nivel de *Tensiones para el inicio de Crazes* (precursores de grieta) es menos sensible que la *Tensión a la cedencia* del sistema, los cuales registran un aumento como consecuencia del carácter viscoelástico del medio.
17. Para las composiciones intermedias (PC-15 y PC-20) las variaciones como consecuencia del carácter viscoelástico del sistema son imperceptibles, indicándonos que el sistema, visto desde el punto de vista del PC, pierde sensibilidad a la entalla y sufre una modificación importante en su *transición dúctil-frágil*, o dicho en otras palabras, defecto intrínseco disminuye.

- 18.El aumento aparente de la “tenacidad” con la velocidad de sollicitación para el PC-40 puede ser consecuencia del calentamiento adiabático que se presenta por efecto del aumento de la velocidad de sollicitación y/o propagación de la grieta y de las condiciones morfológicas observadas en esta composición, lo que promueve la cedencia local del sistema.
- 19.El mecanismo principal de refuerzo lo constituye la cavitación de partículas de segunda fase que promueve condiciones de tensión plana en las zonas intercavidades disminuyendo el nivel de tensiones locales para entrar en cedencia. La secuencia de eventos puede ser resumida como: nucleación, crecimiento y coalescencia de microcavidades, y el posterior flujo plástico.
- 20.El grado de efectividad de la cavitación dependerá, en nuestro caso, de la proporción de terpolímero en la mezcla y en consecuencia del gradiente morfológico generado. A medida que el dominio de ABS adquiere dimensiones suficientes para actuar como un sistema independiente en el que se pueda presentar la iniciación de crazes, pudiéndose presentar una competencia entre eventos: *crazing*, como iniciadores de fractura frágil, y *cavitación* como mecanismo de freno para el avance de la grieta.
- 21.Según se pudo observar en la tendencia seguida a partir de un 15 % de ABS, parece existir una competencia entre la cavitación como proceso adicional de microdeformación y los micromecanismos inherentes a la fase dispersa (*Crazes y cedencia por cizalladura*).
- 22.Si bien se ha logrado un refuerzo efectivo en las mezclas PC/ABS, el rango térmico de utilidad de estas mezclas disminuye con el contenido de ABS, limitando su uso a temperaturas por debajo de los 100 °C.
- 23.Hemos comprobado que la selección adecuada de parámetros de procesamiento como la temperatura a la cual las viscosidades aparentes de los materiales de partida tienden a ser iguales durante la inyección permite la obtención de mezclas PC/ABS con un grado óptimo de propiedades sin ser requerido un mezclado mecánico previo, aspecto que constituye un ahorro económico substancial.
- 24.Una vez más se ha comprobado la utilidad de las técnicas impacto instrumentado para determinar los parámetros de fractura sistemas bifásicos de polímeros, seleccionando adecuadamente las condiciones de ensayo.

## CAPITULO 8

### BIBLIOGRAFÍA

- [1].- I. I. Ostromislensky (to Naugatuck Chem.), US Pat. 1, 613, 673 (11 Jan. 1927). (Op. cit. [3]).
- [2].- J. L. Amos, *Polym. Eng. Sci.*, **1**, (1974) 1. (Op. cit. [3]).
- [3].- L. A. Utracki, "*Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*". Hanser, New York (1989).
- [4].- L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, (1983) 602.
- [5].- A. P. Plochocki, S. S. Dagli, J. E. Curry, J. Astarita, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, (1989) 617.
- [6].- M. C. Schwarz, J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, (1989) 403.
- [7].- S. L. Sakellarides, A. J. Mchugh, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, (1987) 1662.
- [8].- D. W. Barlett, D. R. Paul, *Revista de Plásticos Modernos*, **313**, (1982) 73.
- [9].- D. Heikens, W. Baretntsen, *Polymer*, **18**, (1977) 69.
- [10].- (Op. Cit.) N. P. Krasnikova, E. V. Kotova, G. V. Vinogradov, Z. Pelzbauer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, (1978) 2081.
- [11].- J. Astarita, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, (1972) 339.
- [12].- A. V. Shenoy, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **24** (1985) 27.
- [13].- H. R. Brown, *Macromolecules*, **22**, (1989) 2859.
- [14].- R. Fayt, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, (1987) 328.
- [15].- J. A. Brydson (Ed.), "*Plastics Materials*". 5<sup>th</sup> Edition, Butterworths, London (1989).
- [16].- H. Keskkula, D. R. Paul, "*Toughening agents for Engineering polymers*" en "*Rubber toughened Engineering Plastics*", (Ed. A. A. Colleger), Chapman & Hall, London (1994).

- [17].- J. I. Eguazábal, J. Nazábal, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(9), (1990) 527.
- [18].- J. H. Chun, K. S. Maeng, K. S. Suh, *J. Mat. Sci.*, **26**(19), (1991) 5347.
- [19].- J. J. Herples, L. Mascia, *Eur. Polym. J.*, **26**(9), (1990) 977.
- [20].- L. Morbitzes, H. J. Kress, C. Linder, K. H. Ott, *Angew. Makromol. Chem.*, **132**, (1985) 19.
- [21].- J.L. Gómez, *A determinar* (UPV).
- [22].- J. Kolarik, F. Lednický, *Polym. Net. Blends*, **3**(3), (1993) 147.
- [23].- M. P. Lee, A. Hiltner, E. Baer, *Polymer*, **32**(4), (1992) 675.
- [24].- M. P. Lee, A. Hiltner, E. Baer, *Polymer*, **33**(4), (1992) 685.
- [25].- H. Suarez, J. W. Barlow, D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29** (1984) 3253. (Op. Cit. [18]).
- [26].- T. Kurauchi, T. Ohta, *J. Mater. Sci.*, **19**, (1984) 1699. (Op. Cit [18]).
- [27].-S. Seidler, W. Grellmann, *J. Mater. Sci.*, **28**(15), (1993) 4078.
- [28].- P. C. Paris, H. Tada, A. Zahoor, H. Ernst, “*Elastic-plastic Fracture*”, ASTM STP 668. American Society for Testing and Material, Philadelphia (1979) p. 5.
- [29].- J. Wu, Y. -W. Mai, B. Cotterell, *J. Mat. Sci.*, **28**, (1993) 3373.
- [30].- D. Debier, J. Delaux, R. Legras, D. Leblanc, *Polym. Eng. Sci.*, **34**(8), (1994) 613.
- [31].- S. W. Kim, F. J. McGarry, C. K. Riew, *Polym. Eng. Sci.*, **35**(6), (1995) 471.
- [32].- C. B. Lee, F. C. Chang, *Polym. Eng. Sci.*, **32**(12), (1992) 792.
- [33].- M. -P. Lee, A. Hiltner, E. Baer, *Polym. Eng. Sci.*, **32**(13), (1992) 909.
- [34].- M. -P. Lee, A. Hiltner, E. Baer, C. -I. Kao, *J. Mat. Sci.*, **28**(6), (1993) 1491.
- [35].- M. Ishikawa, I. Chiba, *Polymer*, **31** (1990) 1232.
- [36].-L. H. Vestergaard, S. V. Nair, M. L. Shiao, L. A. Goettler, L. A. Gustafson, *ANTEC 1994*, (1994) 2503.

- [37].- D. J. Hourston, S. Lane "Toughened Polyesters and Polycarbonates" en "Rubber toughened Engineering Plastics", (Ed. A. A. Colleger), Chapman & Hall, London (1994).
- [38].- I. M. Ward (Ed.), "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2<sup>nd</sup> Edition. John Wiley and Sons, London (1983).
- [39].- A. M. Donald, "Failure mechanisms in polymeric materials" en "Rubber toughened Engineering Plastics", (Ed. A. A. Colleger), Chapman & Hall, London (1994).
- [40].- H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **4**, (1936) 283. (Op. Cit. [37]).
- [41].- C. Bauwens-Crowet, J. C. Bauwens, G. Homes, *J. Polym. Sci.*, **A2**(7), (1969) 735. (Op. Cit. [42]).
- [42].- N. G. McCrum, C. P. Buckley, C. B. Bucknall, "Principles of Polymer Engineering". Oxford University Press, New York (1988).
- [43].- R. E. Robertson, *Appl. Polym. Symp.*, **7**, (1968) 201 (Op. Cit. [38]).
- [44].- A. S. Argon, *Phil. Mag.*, **28**, (1973) 839. (Op. Cit. [38]).
- [45].- E. J. Kramer, L. L. Breger., *Adv. Polym. Sci.*, **91** (1990) 1. (Op. Cit. [39]).
- [46].-M. R. Díaz, "Fractura de Mezclas de Poliéstireno con Estireno-Butadieno-Estireno", Tesis Doctoral, UPC, Barcelona (1995).
- [47].- M. Ll. MasPOCH, "", Tesis Docotoral, UPC, Barcelona (1992).
- [48].- M. R. Díaz, A. B. Martínez, *Revista de Plásticos Modernos*, **460**, (1994), 361.
- [49].-Referencia 49 Op. Cit.[39]
- [50].-Referencia 24 Op. Cit.[39]
- [51].- S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(13), (1990) 753.
- [52].- H. -Sue, A. F. Yee, *J. Mat. Sci.*, **24**, (1989) 1447.
- [53].- J. Y. J. Chung, N. R. Lazaer, *ANTEC 1994*, (1994) 1728.
- [54].- R. J. Oxborough, P. B. Bowden, *Phil. Mag.*, **28**, (1973) 547.(Op. Cit. [16]).

- [55].- C. B. Bucknall, *“Toughened Polymers”*. Appl. Sci. Publ. Ltd., London (1977).
- [56].- I. Walker, A. A. Colleger, *“Rubber toughening mechanisms in polymeric materials”* en *“Rubber toughened Engineering Plastics”*, (Ed. A. A. Colleger), Chapman & Hall, London (1994).
- [57].- E. H. Merzt, G. C. Claver, A. R. Siebert, *J. Polym. Sci.*, **22**, (1956) 325. (Op. Cit. [38]).
- [58].- S. Kunz-Douglas, P. W. R. Beaumont, M. F. Ashby, *J. Mat. Sci.*, **15** (1980) 1109.
- [59].- A. J. Kinloch, R. J. Young, *“Fracture Behavior of Polymers”*. Appl. Sci. Publ. Ltd., London (1983).
- [60].- A. M. Donald, E. J. Kramer, *J. Mat. Sci.*, **17**, (1982) 1871. (Op. Cit. [39]).
- [61].- S. Newman, S. Stella, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, (1965) 2297. (Op. Cit. [38]).
- [62].- A. M. Donald, E. J. Kramer, *J. Mat. Sci.*, **17**, (1982) 2351. (Op. Cit. [46]).
- [63].- J. I. Velasco, *“Fractura de compuestos Plipropileno-Talco”*, Tesis Doctoral, UPC, Barcelona (1996).
- [64].- A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A221**, (1921) 163. (Op. Cit. [38]).
- [65].- C. E. Inglis, *Trnas. Inst. Naval. Arch.*, **60**, (1913) 219. (Op. Cit. [38]).
- [66].- E. Orowan, *Trans. Inst. Engrs. Shipbldrs. Soc.*, **89**, (1945) 165. (Op. Cit. [38]).
- [67].- G. R. Irwin, J. A. Kies, H. L. Smith, *ASTM Proc.*, **58** (1958) 640. (Op. Cit. [38]).
- [68].- H. M. Westergaard, *J. Appl. Mech.*, **A49**, (1939) 61. (Op. Cit. [38]).
- [69].- G. R. Irwin, *App. Mats. Res.*, **3** (1964) 65. (Op. Cit. [46]).
- [70].- W. F. Brown, J. E. Srawley, *“Plane strain Crack toughness of high strength metallic materials”*, *ASTM STP 410*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, (1966). (Op. Cit. [63]).
- [71].- G. R. Irwin, *“handbuch der Physik”*. Flüge, Ed. (1958). (Op. Cit. [72]).
- [72].- G. E. Dieter, *“Mechanical Metallurgy”*, 3<sup>rd</sup> Edition. McGraw-Hill, USA (1986).

- [73].- D. S. Dugdale, *J. Mech. Phys. Sol.*, **8**, (1960) 100. (Op. Cit. [59]).
- [74].- A. B. Martínez, M. Ll. Maspoch, M. R. Díaz, *Revista de Plásticos Modernos*, **460**, (1994) 237.
- [75].- J. R. Rice, *J. Appl. Mech.*, **35**, (1968) 379. (Op. Cit. [76]).
- [76].- M. -L. Lu, C. -B. Lee, F. -C. Chang, *Polym. Eng. Sci.*, **35**(18), (1995) 1433.
- [77].- S. Hashemi, J. G. Williams, *J. Mat. Sci.*, **26**, (1991) 621.
- [78].- J. D. Landes, J. A. Begley, "Fracture Toughness", p. 24, ASTM STP 514. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1972). (Op. Cit. [72]).
- [79].- American Society for Testing and Maerials, "Standard test method for  $J_{IC}$ , a mesure of fracture toughness", ASTM E-813, Philadelphia, USA (1981). (Op. Cit. [29]).
- [80].- American Society for Testing and Maerials, "Standard test method for  $J_{IC}$ , a mesure of fracture toughness", ASTM E-813, Philadelphia, USA (1987). (Op. Cit. [29]).
- [81].- ESIS Technical Comitee 4, "A testing protocol for conducting J-R curve tests on plastics", Testing Protocol, March 1991.
- [82].- S. Hashemi, J. G. Williams, *Polymers*, **27** (1986) 384. (Op. Cit. [29]).
- [83].- I. Narisawa, M. T. Takemori, *Polym. Eng. Sci.*, **29**(10), (1989) 671.
- [84].- D. D. Huang, J. G. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, (1990) 1341. (Op. Cit. [76]).
- [85].- D. D. Huang, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **63**, (1990) 578. (Op. Cit. [76]).
- [86].- M. J. Zhang, F. X. Zhi, X. R. Su, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, (1989) 1142. (Op. Cit. [76]).
- [87].- I. Narisawa, M. T. Takemori, *Polym. Eng. Sci.*, **28**(22), (1988) 1462.
- [88].- M. E. J. Dekkers, S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, **27**(15), (1987) 1164.
- [89].- K. B. Broberg, *Int. J. Fract.*, **4**, (1968) 11. (Op. Cit. [90]).

- [90].- B. Cotterell, J. K. Reddell, *Int. J. Fract.*, **13**, (1977) 267. (Op. Cit. [29]).
- [91].- Y. -W. Mai, B. Cotterell, *J. Mat. Sci.*, **15**, (1980) 2296. (Op. Cit. [29]).
- [92].- Y. -W. Mai, B. Cotterell, R. Horlyck, *Polym. Eng. Sci.*, **27**(11), (1987) 804.
- [93].- W. Y. F. Chan, J. G. Williams, *Polymer*, **35**(8), (1994) 1666.
- [94].- Y. -W. Mai, *Polym. Comm.*, **30**, (1989) 330.
- [95].- A. S. Saleemi, J. A. Nairn, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(4), (1990) 211.
- [96].- S. Hashemi, D. O'Brien, *J. Mat. Sci.*, **28**, (1993) 3977.
- [97].- A. H. Priest, B. Holmes, *Int. J. Fract.*, **17**, (1981) 277. (Op. Cit. [94]).
- [98].-R. H. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, **4**, (1952) 19. (Op. Cit. [96]).
- [99].- American Society for Testing and Materials, “*Rec. practice of design of molds for test specimens of plastics molding materials*”, ASTM D-647, Philadelphia, USA (1969).
- [100].- American Society for Testing and Materials, “*Test for tensile properties of plastics*”, ASTM D-638, Philadelphia, USA (1969).
- [101].- European Group of Fracture (EGF), “*A Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) Standard for determining  $K_C$  and  $G_C$  for plastics*”, Testing Protocol, March 1990.
- [102].- American Society for Testing and Materials, “*Test for Impact resistance of plastics and electrical insulating materials*”, ASTM D-256, Philadelphia, USA (1969).
- [103].- Beer-Lambert (Op. Cit. [104]).??
- [104].- H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, J. Menges (Eds.), “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”. John Wiley & Sons, New York (1987).
- [105].- J. M. Salla, “*Apuntes del curso de Calorimetría de Polímeros*”, ICT, Barcelona (1995).
- [106].- UNE (Norma Española), “*Materiales plásticos. Determinación de la Temperatura de reblandecimiento VICAT*”, UNE 53-118, España (1978).

- [107].- UNE (Norma Española), "*Materiales plásticos. Determinación de la Temperatura deflexión bajo carga (HDT)*", UNE 53-075, España (1979).
- [108].- F. N. Cogswell, "*Polymer Melt Rheology: A guide for Industrial Practice*". George Godewing Limited/The Plastic and Rubber Institute, London (1981).
- [109].- W. P. Cox, E. H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, (1958) 619. (Op. Cit. [110]).
- [110].- S. Matsuoka (Ed.), "*Relaxation phenomena in Polymers*", Hanser Publishers, Germany (1992).
- [111].- T. W. Spriggs, *Chem. Eng. Sci.*, **20**, (1965) 931. (Op. Cit. [3]).
- [112].- O. O. Santana, "*Relación estructura-propiedades físicas en mezclas Poliestireno-Polipropileno*", Tesis de Maestría, USB, Caracas-Venezuela (1994).
- [113].- J. J. Aklonis, W. J. McKnight, M. Shen, "*Introduction to polymer viscoelasticity*". Wiley-Interscience, USA (1979).
- [114].- M. L. Williams, R.F. Landel, J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, (1955) 3701. (Op. Cit. [113]).
- [115].- S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **1**, (1887) 285. (Op. Cit. [3]).
- [116].- J. G. Williams, H. Ford, *J. Mech. Eng. Sci.*, **6**, (1964) 405.
- [117].- S. P. Tomoshenko, "*Resistencia de Materiales*". Espasa Calpe, S. A., Madrid-España (1970).
- [118].- American Society for Testing and Materials, "*Standard test method for plain strain fracture toughness of metallic materials*", ASTM E-399, Philadelphia, USA (1983).
- [119].- J. E. Srawley, B. Gross, "*Cracks and fracture: 9<sup>th</sup> Conf.*", STP 601. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1976).
- [120].- M. Sakai, R. C. Bradt, *Int. Mat. Rev.*, **38**(2), (1993) 53.
- [121].- A. B. Martínez, M. Ll. MasPOCH, M. R. Díaz, *Anales de mecánica de la fractura*, **10**, (1993) 167.
- [122].- A. B. Martínez (Ed.), "*Técnicas de Impacto de Materiales plásticos y compuestos*", UPC, Barcelona-España (1988).

- [123].- J. F. Kalthoff, *Int. J. Fract.*, **27**, (1987) 277. (Op. Cit. [124]).
- [124].- A. B. Martínez, A. Gordillo, M. R. Díaz, M. Ll. MasPOCH, *Anales de mecánica de la fractura*, **10**, (1993) 167.
- [125].- G. C. Adams, R. G. Bender, B. A. Crouch, J. G. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(4), (1990) 241.
- [126].- A. B. Martínez, J. Arnau, M. Sánchez, M. R. Díaz, *Información Tecnológica (Chile)*, **5**(6), (1994) 11.
- [127].- A. B. Martínez, J. Arnau, O. Santana, A. Gordillo, *Información Tecnológica (Chile)*, **5**(6), (1994) 19.
- [128].- J. L. Bellamy, “*The infrared spectra of complex molecules*”, Methuen, London (1954).
- [129].- R. F. Boyer, *J. Polym. Sci.*, **C14**, (1966) 267. (Op. Cit. [3]).
- [130].- T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, (1956) 123. (Op. Cit. [22]).
- [131].- M. Kozlowski, T. Skowronski en “*Polymer Blends, processing, Morphology and properties*”, Vol. 2. M. Kryszewski, A. Galeski, E. Martuscelli (Eds.), Plenum Press, New York (1984). (Op. Cit. [18]).
- [132].- L.D. Moore, W. W. Moyer, W. J. Frazer, *J. Appl. Polym. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **7**, (1968) 67. (Op. Cit. [23]).
- [133].- W. N. Kim, C. M. Burns, *Polym. Eng. Sci.*, **28**(17), (1988) 1115.
- [134].- C. D. Han, H. -H. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, (1987) 1199. (Op. Cit. [3]).
- [135].- Y. Aoki, *J. Non-newtonian fluid Mech.*, **22**, (1986) 91. (Op. Cit. [3]).
- [136].- M. Takahashi, L. Li, T. Masuda, *J. of Rheology*, **33**(5), (1989) 709.
- [137].- M. -P. Bertin, G. Marin, J. -P. Montfort, *Polym. Eng. Sci.*, **35**(17), (1995) 1394.
- [138].- J. A. Brydson, “*Flow Properties of Polymer melts*”. Plastic Institute, London (1970).
- [139].- M. M. Corss, *J. Colloid. Sci.*, **20**, (1965) 417.

- [140].- S. Onogi, T. Matsumoto, *Polym. Eng. Rev.*, **1**, (1981) 45. (Op. Cit. [3]).
- [141].- C. D. Han, H. -K. Chuang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, (1985) 4431.
- [142].- F. D. Rumscheidt, S. G. Mason, *J. Colloid. Sci.*, **16**, (1961) 210. (Op. Cit. [3]).
- [143].- J. W. S. Rayleigh, *Proc. London. Math. Soc.*, **10**, (1879) 4. (Op. Cit. [23]).
- [144].- B. Pukánszky, B. Turksányi, F. Tüdös, "Effect of interfacial interaction on tensile yield stress of polymer composites" en "Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix composite". (Ed. H. Ishida), Elsevier, New York (1988). pp: 467-477.
- [145].- J. Chakrabarty, "Theory of Plasticity". McGraw-Hill, Singapore (1988).
- [146].- E. Plati, J. G. Williams, *Polymer*, **16**, (1975) 915. (Op. Cit. [29]).
- [147].- J. G. Williams, *Int. J. Fracture*, **33**, (1987) 47. (Op. Cit. [125]).
- [148].- J. G. Williams, G. C. Adams, *Int. J. Fracture*, **33**, (1987) 209. (Op. Cit. [125]).
- [149].- R. A. W. Fraser, I. M. Ward, *J. Mat. Sci.*, **12**, (1977) 459.
- [150].- J. G. Williams, "Fracture initiation" en "Fracture Mechanics of polymers". Ellis Horwood Ltd., Engalnd (1984). pp: 123-147.
- [151].- P. Will, *Fortschr. Ber. VDI VDI, Rihe* **18**, (1988) 56. (Op. Cit. [27]).
- [152].-C. R. Joe, B. H. Kim, *J. Mat. Sci.*, **25**, (1990) 199.
- [153].- A. F. Yee, *J. Mat. Sci.*, **12**, (1977) 757. (Op. Cit. [33]).
- [154].- C. A. Berg en "Inelastic Behavior of Solids". (Eds. M. F. Kanninen, W. F. Addler, A.R. Rosenfield, R. I. Jaffer), McGraw-Hill, New York (1971). (Op. Cit. [35]).
- [155].- C. F. Tipper, *Mat. Revs.*, **2**, (1957) 195. (Op. Cit. [33]).
- [156].- J. Wu, Y. -W. Mai, *J. Mat. Sci.*, **28**, (1993) 6167.
- [157].- C. E. Feddersen, *ASTM STP 486*, (1971) 50. Op. Cit.: B. M. Klemann, T. DeVilbiss, *Polym. Eng. Sci.*, **36**(1), (1996) 126.