

PROPIEDADES MECÁNICAS Y COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE UN POLIPROPILENO HOMOPOLÍMERO COMPARADO CON UN COPOLÍMERO DE IMPACTO GRADO COMERCIAL

Mireya Matos^{1*}, Johan J. Sánchez^{2*}, María C. Jiménez^{1,2}, Laura Salas^{1,2}, Orlando O. Santana³, Antonio Gordillo³, María Ll. Maspocho³, Alejandro J. Müller²

1: Dpto. de Mecánica y 2: Dpto. de Ciencia de los Materiales, Grupo de Polímeros USB, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

3: Centre Català del Plàstic - Universitat Politècnica de Catalunya. C/Colom, 114. 08222-Terrassa, España.

* E-mail: mmatos@usb.ve, jjsanchez@usb.ve

Recibido: 17-Jun-2005; Revisado: 21-Ago-2006; Aceptado: 14-Sep-2006

Publicado On-Line el 19-Sep-2006

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Se realizó una caracterización mecánica detallada de dos polipropilenos (PP) venezolanos grado inyección: un polipropileno isotáctico homopolímero (PPh) y un material comercializado como “copolímero de impacto” (PPc). Entre las propiedades evaluadas y ensayos realizados se encuentran: la densidad de los compuestos, ensayos de índices de fluidez másico y volumétrico, evaluación morfológica mediante *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*, caracterización térmica a través de *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)* y determinación de *temperaturas de reblandecimiento HDT y Vicat*. La variación de las propiedades mecánicas de los PP se obtuvo a partir de ensayos de tracción, flexión en tres puntos e impacto por caída de dardo a 23 y -30°C . El análisis del comportamiento a la fractura se llevó a cabo por medio de los postulados de *Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (LEFM)* y por un análisis fractográfico. De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de la caracterización térmica y morfológica realizada a los materiales empleados se puede concluir que el PPc es un material bifásico con una matriz de PP y una fase dispersa elastomérica de naturaleza polietilénica. No obstante, una caracterización mecánica exhaustiva demostró que el PPc, aunque con una limitada deformación a la ruptura en tracción posiblemente causada por la decohesión entre matriz y fase dispersa, sí posee una mayor capacidad de deformación plástica y de absorción de energía mecánica que el PPh, ante una sollicitación mecánica de impacto. El estudio fractográfico demostró que la segunda fase en el PPc es capaz de modificar los micromecanismos de deformación plástica de la matriz de PP para permitir aumentar su tenacidad bajo cargas de impacto.

Palabras Claves: Polipropileno, Copolímero de Impacto, Propiedades Mecánicas, Mecánica de la Fractura.

Abstract

A detailed mechanical characterization of two injection molding grade Venezuelan Polypropylenes (PP), an isotactic Polypropylene homopolymer (PPh) and a material which is marketed as “*impact copolymer*” (PPc), was carried out. Among the properties that were evaluated, the following can be found: density measurements, conventional and volumetric melt flow index, *Scanning Electron Microscopy (SEM)* for morphological evaluation, thermal characterization through *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, *HDT* and *Vicat softening points*. The mechanical properties were determined by evaluating tensile, three point bending and falling dart impact testing methods at 25 and -30°C . The fracture behavior was analyzed by employing the *Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM)* theory and by fractography. According to the results obtained by thermal and morphological characterization of the materials employed, it can be concluded that PPc is a biphasic material with a PP matrix and an elastomeric dispersed phase of polyethylenic nature. Nevertheless, an exhaustive mechanical characterization demonstrated that, even though PPc possesses a limited strain at break (possibly caused by the decohesion between the matrix and the dispersed phase), it is capable of undergoing a large plastic deformation and mechanical energy absorbance upon the application of an impact load. The fractography study showed that the dispersed phase in the PPc is capable of modifying the micromechanisms of plastic deformation of the PP matrix in order to enhance its toughness under impact load.

Keywords: Polypropylene, Impact Copolymer, Mechanical Properties, Fracture Mechanics.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los inconvenientes del polipropileno (PP) isotáctico homopolímero es la baja resistencia al impacto que pueden presentar ciertas piezas de este material y, en particular, cuando su uso involucra bajas temperaturas. La transición dúctil-frágil del PP suele ocurrir alrededor de la temperatura ambiente, en parte debido a que su temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentra en torno a 0°C, lo que puede producir serias limitaciones mecánicas en un amplio rango de aplicaciones [1,2].

Habitualmente, se suele mejorar la tenacidad del PP mediante un refuerzo elastomérico, que consiste en añadir una segunda fase más dúctil, ya sea por mezclado en fundido o por copolimerización, modificando así, los micromecanismos de deformación propios del PP. La mezcla con Polietileno (PE) o con cauchos poliolefinicos (ej. caucho Etileno-Propileno –EPR– ó caucho Etileno-Propileno-Dieno –EPDM–) y la copolimerización con etileno son métodos efectivos que pueden ayudar a mejorar las propiedades mecánicas del PP. Esto se logra en las mezclas, siempre y cuando se pueda compatibilizar las fases separadas y/o se optimice su composición y tamaños de fase [1].

En el caso de los copolímeros de PP conocidos comercialmente como “*copolímeros de impacto o en bloque*” y que son catalogados típicamente como copolímeros heterofásicos, se espera que la formación de enlaces covalentes entre la matriz de PP y la fase dispersa elastomérica (típicamente un EPR ligeramente rico en etileno) evite la separación de fases macroscópicas [3]. Así, la repulsión termodinámica entre los bloques (que depende del producto del parámetro de Flory-Huggins y del peso molecular) se encarga de dictar la micro-morfología a obtener. Se esperaría obtener en un “*copolímero en bloque*” (con bajo contenido de EPR) una morfología y dispersión controladas (i.e., nano-esferas de EPR en una matriz de PP) que podrían conducir a muy buenas propiedades mecánicas. Por otra parte, a través de un control de la reología y la composición, es posible optimizar la dispersión y el tamaño de fases de la mezcla; no obstante, los tamaños de fase dispersa siempre estarán en el rango de micrones. Esta fase elastomérica micro-dispersa puede llegar a modificar los mecanismos de deformación plástica de la matriz de PP de tal forma de obtener altas resistencias a altas velocidades de sollicitación mecánica (i.e., impacto).

El objetivo del presente trabajo fue caracterizar íntegramente desde el punto de vista mecánico dos PP comerciales, un homopolímero (PPh) y un “*copolímero de impacto*” (PPc). Además de las técnicas convencionales de tracción, flexión e impacto, ha sido de especial interés aplicar los postulados de la *Mecánica de la Fractura Elástica Lineal (LEFM)* a velocidades de impacto, para obtener parámetros de fractura propios o intrínsecos de los materiales evaluados como la *tenacidad a la fractura (K_{Ic})* y la *tasa crítica de liberación de energía a la fractura (G_c)*, parámetros que aunque de suma importancia en la caracterización del comportamiento a fractura de materiales, han sido generalmente obviados hasta ahora en el desarrollo de productos y diseño de piezas plásticas, al menos en lo que respecta al contexto venezolano.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Los polímeros utilizados en este estudio fueron: Un polipropileno isotáctico homopolímero (PPh), de propósito general, con un *índice de fluidez másico (MFI)* de 7 dg/min y un PP de alto impacto, denominado comercialmente “*copolímero de impacto*” (PPc), con un *MFI* de 8 dg/min, ambas resinas grado inyección. Las resinas fueron donadas por POLIPROPILENOS DE VENEZUELA S.A. PROPILVEN, designadas *J600* y *J643*, respectivamente. A partir de los ensayos de *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*, *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)* y espectroscopia *Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)* se verificó que el PPc está compuesto por dos fases claramente diferenciadas, una matriz de PP y una fase dispersa elastomérica de tamaño micrométrico (del orden de 1-2 μm) de naturaleza polietilénica. No obstante, por *SEM* se obtuvieron evidencias que permiten clasificar al PPc más como una mezcla física dada la pobre adhesión observada entre las fases (aspecto que será discutido más adelante en la Sección 3.8).

A partir de la granza (pellets) de las resinas se moldearon probetas tipo halterio de acuerdo a la norma ISO 3167 [4], y placas de 2 mm de espesor a través del proceso de inyección. La máquina utilizada fue una MATEU & SOLÉ *Meteor 440/90*, que presenta un diámetro de tornillo de 40 mm y una relación L/D de 20,5.

2.2 Caracterización Preliminar

Se realizó la determinación del *índice de fluidez másico* y *volumétrico* (*MFI* y *MVR*) de los materiales, empleando un equipo CEAST *Meltvis 6542/000* acoplado a un sistema de lectura CEAST *Meltvis 6542/020*. Los ensayos se realizaron con una carga de 2,16 kg a una temperatura de 230°C de acuerdo a las condiciones de ensayo recomendadas en la norma ISO 1133 para el PP [5].

Los cálculos correspondientes a la densidad en fundido se realizaron a partir del cociente entre los valores de *MFI* y *MVR*. Para la determinación de la densidad real, se utilizó el método de la *balanza de Mohr*, de acuerdo con la norma ISO 1183-1 [6], empleándose una balanza analítica acondicionada para tal propósito METTLER *ME-33360* y usando como líquido de inmersión metanol ($0,72 \text{ g/cm}^3$) a 23°C. Las densidades fueron medidas en muestras de entre 300-700 mg, tomadas de las zonas de proceso (ensayo) de las probetas.

Se realizó la determinación de propiedades térmicas como la *Temperatura de Reblandecimiento Vicat* de acuerdo a la norma ISO 306 [7] utilizando un equipo marca CEAST. La carga impuesta fue de 9,81 N y la velocidad de calentamiento fue de 120°C/h. La *Temperatura de Distorsión Bajo Carga (HDT)* se realizó en un equipo CEAST *HDT/VICAT/3E*, de acuerdo al procedimiento A descrito en la norma ISO 75-1 [8], la cual establece las siguientes condiciones: esfuerzo aplicado de 1,8 MPa; velocidad de calentamiento igual a 120°C/h y distancia entre apoyos de 64 mm.

Los análisis calorimétricos (*DSC*) se realizaron en un equipo PERKIN ELMER *Pyris-1*, acoplado a una unidad de control de enfriamiento por glicoles PERKIN ELMER *Intracooler IIP*. Se calibró el equipo con indio y estaño, realizando una línea base con las condiciones con las que se evaluarán las muestras: rango de temperatura de 30 a 230°C y una velocidad de ensayo de 10°C/min. Los termogramas fueron obtenidos a través de ensayos dinámicos de cristalización y posterior fusión, previo borrado de historia térmica.

El equipo que se empleó para el análisis *FTIR* del PPc fue un espectrómetro NICOLET *IR-510*, y partiendo de una curva de calibración previamente obtenida a partir de copolímeros de PP de composición conocida, se determinó que el contenido de etileno del PPc estudiado en este trabajo era de $\approx 8 \%$.

2.3 Propiedades Mecánicas

La caracterización mecánica se llevó a cabo mediante ensayos clásicos de tracción, flexión e impacto, realizados a temperatura ambiente ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) en un mínimo de 5 probetas por material, para cada velocidad de sollicitación impuesta. Para los ensayos de tracción (ISO 527 [9]) y de flexión en tres puntos (ISO 178 [10]) se utilizó una máquina de ensayos universales GALDABINI *Sun 2500*, dotada de un videoextensómetro y de un sistema informático de control, adquisición y tratamiento de datos a través del programa *Sun 2500 v.1.51*.

Los ensayos de impacto instrumentados por caída de dardo (ISO 6603-2 [11]) fueron realizados en el equipo CEAST *Fractovis*, acoplado a una unidad de adquisición de datos CEAST *DAS4000*. El control de adquisición de los datos fue realizado empleando el programa *DAS4000* (ambiente MS-DOS).

A través de la técnica de impacto pendular instrumentado en geometría Charpy bajo condiciones cuasi-estáticas y aplicando los postulados de la *LEFM*, fueron determinados los parámetros de fractura “aparentes” para una apertura de grieta a tracción (modo I): K_Q y G_Q , empleando una geometría estándar de una “probeta entallada por un solo lado ensayada a flexión en 3 puntos” (geometría tipo SENB, en su siglas en inglés y conocida en impacto pendular como geometría Charpy –ver Figura 1a–).

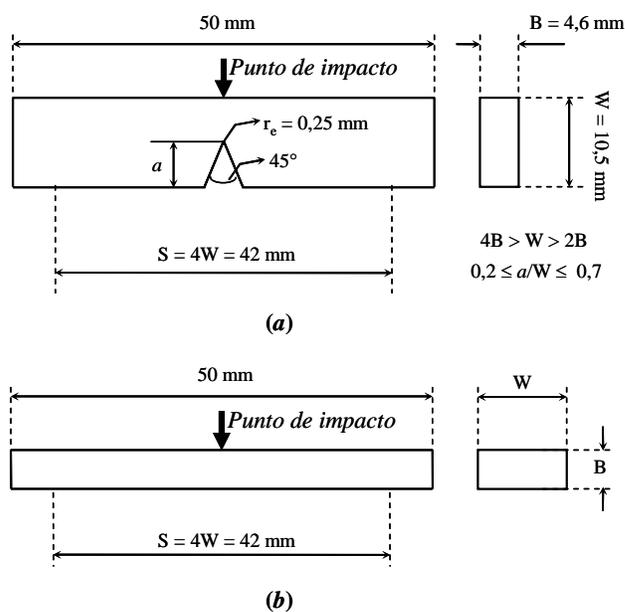


Figura 1: Dimensiones de probeta y disposición de la misma para (a) los ensayos de Mecánica de la Fractura en geometría SENB, y (b) en los ensayos de rebote o de impacto de baja energía.

Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente empleando un martillo con masa efectiva de 3,634 Kg y utilizando un ángulo de lanzamiento de 25°, lo cual equivale a una energía inicial de 1,26 J y una velocidad de impacto inicial de 0,81 m/s.

Los cálculos fueron realizados siguiendo la metodología de múltiples probetas en las que se varió la profundidad de la entalla (a), según la relación: $0,2 < a/W < 0,7$ siendo W el ancho de la probeta e igual a 10,5 mm, de acuerdo a las indicaciones del protocolo de la EUROPEAN STRUCTURAL INTEGRITY SOCIETY (ESIS) [12] (Figura 1). Se realizaron 13 entallas diferentes en un rango de valores de a entre 2 y 7 mm. Previo al ensayo cada probeta fue agudizada mediante indentación de una hoja de afeitar. Tras ser ensayada, la a real fue medida sobre la superficie de fractura con una lupa estereoscópica.

Al garantizar que la velocidad de impacto inicial no mostró una pérdida superior al 10% y minimizando efectos dinámicos, se logró aplicar el modelo cuasi-estático para convertir la curva carga-tiempo ($P-t$) inicialmente obtenida en una curva carga-desplazamiento ($P-d$) [13]. El análisis que establecen los postulados de la *LEFM* se realizó en aquellos ensayos cuyas curvas $P-d$ cumplieran el criterio de linealidad a través de la siguiente relación:

$$P_M/P_{5\%} < 1,1 \quad (1)$$

siendo P_M la carga máxima registrada y $P_{5\%}$ la carga para un 5% de desviación de la linealidad, determinada como el intersección de la curva $P-d$ con una recta trazada desde el origen con pendiente equivalente a aumentar un 5% la complacencia inicial [12,13] (Figura 2). De cumplirse la ec. 1 se puede determinar el valor de **carga de iniciación de la fractura** (P_Q) donde $P_Q \equiv P_M$ si no existe el intercepto indicado, o en caso contrario, $P_Q \equiv P_{5\%}$.

Adicionalmente se verificó si las dimensiones de las probetas utilizadas para este ensayo puedan favorecer su fractura en condiciones de deformación plana (estado plano de deformaciones), para lo cual se debe cumplir que [3,12]:

$$(W-a), a, B > 2,5 (K_Q/\sigma_y)^2 \quad (2)$$

siendo B el espesor de la probeta (4,5 mm) y σ_y el esfuerzo a la fluencia estimado a velocidades de sollicitación equivalente.

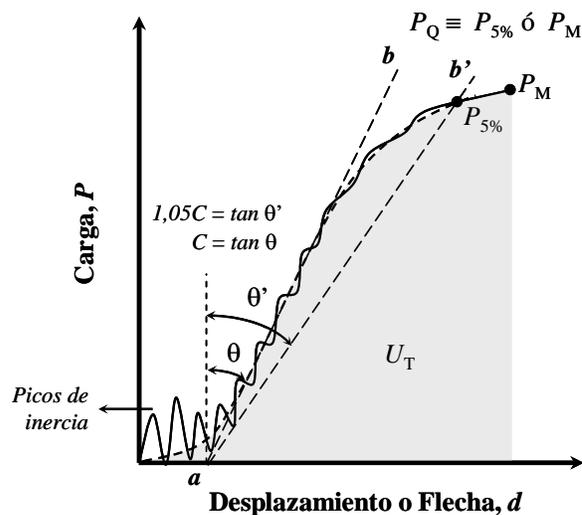


Figura 2. Determinación de la carga P_Q para el cálculo de K_Q (Adaptado de ref. [12]).

El valor de la *tenacidad a la fractura “aparente”* (K_Q) se calcula a partir de la siguiente relación [3,12,13]:

$$K_Q = f \frac{P_Q}{B W^{1/2}} \quad (3)$$

donde f es un factor geométrico de calibración, función del cociente $\alpha = a/W$. Para la geometría empleada se estableció una relación de $S/W \cong 4$, siendo S la distancia entre apoyos, lo cual permitió calcular el factor de forma o geométrico f (que considera las dimensiones finitas de la pieza) a partir de la siguiente relación [12]:

$$f = 6\alpha^{1/2} \frac{[1,99 - \alpha(1 - \alpha)(2,15 - 3,93\alpha + 2,7\alpha^2)]}{(1 + 2\alpha)(1 - \alpha)^{3/2}} \quad (4)$$

Para calcular el valor de la *tasa de liberación de energía a la fractura “aparente”* (G_Q) se utilizó la siguiente ecuación [12,13]:

$$G_Q = \frac{U_Q}{B W \Phi} \quad (5)$$

donde U_Q es la energía absorbida hasta el valor de carga P_Q y Φ es el factor geométrico de calibración de la energía que viene expresado por:

$$\Phi = \frac{A + 18,64}{\partial A / \partial \alpha} \quad (6)$$

aquí el valor de A viene dado por la siguiente expresión:

$$A = \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} [8,9 - 33,717\alpha + 79,616\alpha^2 \dots \\ \dots - 112,952\alpha^3 + 84,815\alpha^4 - 25,672\alpha^5] \quad (7)$$

por lo que:

$$\frac{\partial A}{\partial \alpha} = \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} [-33,717 + 159,232\alpha - 338,856\alpha^2 \dots \\ \dots + 339,26\alpha^3 - 128,36\alpha^4] + 16 [8,9 - 33,717\alpha \dots \\ \dots + 79,616\alpha^2 - 112,952\alpha^3 + 84,815\alpha^4 \dots \\ \dots - 25,672\alpha^5] \left[\frac{2\alpha(1-\alpha) + 2\alpha^2}{(1-\alpha)^3} \right] \quad (8)$$

Una vez obtenidos los parámetros K_Q y G_Q , se verificó en qué estado fueron efectivamente fracturadas las probetas: estado plano de deformación o de esfuerzos, o en su defecto, en modo mixto. Existirá un estado plano de deformación, si el valor de K_Q en combinación con los valores del módulo elástico (E) determinado a una velocidad de sollicitación equivalente, y el *módulo de Poisson* (ν), cumplen con la siguiente igualdad (*relación de Irwin*):

$$G_Q = [K_Q^2 (1 - \nu^2)] / E \quad (9)$$

Por lo tanto, si el G_Q calculado con la ec. 9 es igual al G_Q experimental, o tolerando una diferencia no mayor al 15%, se verificaría el estado plano de deformación, y por lo tanto, los valores de G_Q y K_Q son parámetros en condiciones críticas de fractura (deformación plana) y se renombran como G_{Ic} y K_{Ic} . Por el contrario, si los resultados corresponden a un estado plano de esfuerzo, la ec. 9 permitiría calcular el G_Q al suprimir el término $(1 - \nu^2)$ [12,13]. Cualquier valor de G_Q experimental entre estos dos extremos, conduce a que la fractura ocurrió en un modo mixto. En los cálculos realizados se tomó $\nu = 0,3$; ya que se ha verificado que los materiales exhibieron poca deformación aproximándose su comportamiento mecánico al de un sólido elástico ideal (ver ec. 1).

Para la determinación del E a velocidades de impacto, se realizaron ensayos de rebote (impacto de baja energía instrumentado) en probetas sin entallar [13]. En este caso se utilizó un equipo CEAST *Resil* con un dispositivo de impacto tipo dardo de masa (m_o) igual a 1,068 kg, con una energía inicial de impacto (U_o) de 0,37J y una

velocidad de impacto inicial de 0,83 m/s. Para minimizar los efectos de indentación en la probeta, ésta fue dispuesta sobre los apoyos tal que la dirección de impacto fuese paralela al espesor de la probeta (B) (Figura 1b).

La determinación del módulo elástico por rebote (E_{reb}) se realizó de acuerdo a la siguiente ecuación [13]:

$$E_{reb} = \frac{S^3}{4WB^3} \left[\frac{\partial P}{\partial d} \right] \left[1 + 2,85 \left(\frac{W}{S} \right)^2 - 0,084 \left(\frac{W}{S} \right)^3 \right] \quad (10)$$

manteniendo el S de 42 mm. La relación $\partial P/\partial d$ (inverso de la complacencia del sistema o rigidez) se obtuvo por tres métodos, todos ellos relacionados con un modelo simplificado de análisis “masa-resorte” [14]:

- *Método I:* corresponde a la pendiente inicial de la curva $P-d$.
- *Método II:* En la misma curva $P-d$, a partir de la carga máxima (P_M) y conociendo el valor de U_o , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{\partial P}{\partial d} = \frac{P_M}{U_o} \quad (11)$$

- *Método III:* A partir del tiempo donde se registra P_M (t_M), el cual permite calcular el tiempo de contacto (t_c), tal como se define en la ec. 12 y tomando en cuenta el valor de la masa del martillo-soporte (m_o).

$$\frac{\partial P}{\partial d} = \frac{\pi^2 m_o}{t_c^2} \quad (12)$$

$$\text{donde } t_c = 2 (t_M - t_o) = t_f - t_o.$$

Finalmente, el estudio morfológico-fractográfico se realizó empleando la técnica de *SEM*, en un equipo JEOL *JSM 6400*, acoplado a un sistema informático de captura de imágenes, controlado por el programa *INCA-Suite V.3.03*.

3. RESULTADOS

3.1 Densidades

En la Tabla 1 se observa que el valor de la densidad a 23°C para el PPh resultó ser mayor que la correspondiente al PPC. Esta diferencia puede atribuirse a la presencia de una segunda fase con alto contenido de etileno en el copolímero, ya que éste podría estar compuesto por una mezcla de PP

con PE o caucho EPR, lo cual disminuye la densidad de la muestra en el estado sólido.

3.2 Índices de Fluidiez

Aunque la determinación para cada uno de las resinas de los parámetros reológicos *MFI* y *MVR* no permiten una conversión a valores fiables de viscosidad, resultan muy útiles pues proporcionan un valor comparativo de la fluidiez de cada resina, sencillo de obtener, bajo condiciones equivalentes de ensayo. El PPh presenta un valor de *MFI* y *MVR* menor al PPc (Tabla 1), lo que coincide con lo reportado en las hojas técnicas entregadas por el productor de los polipropilenos y sugiere que el PPh tiene un mayor peso molecular.

Tabla 1: Propiedades físicas evaluadas en los PP

Propiedades	PPh	PPc
<i>Densidad:</i>		
A 23°C [g/cm ³]	0,911 ± 0,002	0,899 ± 0,002
A 230°C [g/cm ³]	0,68 ± 0,01	0,76 ± 0,01
<i>Índice de Fluidiez:</i>		
MFI [dg/min]	6,1 ± 0,2	9,1 ± 0,1
MVR [cm ³ /10 min]	9,1 ± 0,2	12 ± 3
<i>Térmicas:</i>		
<i>T_c</i> [°C]	112,9 ± 0,5	122,2 ± 0,5
<i>T_m</i> [°C]	165,4 ± 0,5	163,0 ± 0,5
<i>X_c</i> [%] ^a	46 ± 2	36 ± 2 ^b
Vicat [°C]	156 ± 2	150 ± 1
HDT [°C]	68 ± 4	73 ± 2

a: Se utilizó 207 J/g como la entalpía de fusión de un PP 100% cristalino [15].

b: Corregido tomando en cuenta la presencia de un contenido aproximado de 8% de etileno en la muestra.

3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los termogramas de cristalización durante el enfriamiento y la subsiguiente fusión para ambos PP se muestran en las Figuras 3 y 4, respectivamente. En la Figura 3 se observa en el PPc la aparición de una exoterma de cristalización dominante que corresponde a la matriz de PP y otra muy pequeña (y señalada con una flecha) atribuida a la presencia de una fase etilénica. Llama la atención la aparición de la temperatura de cristalización pico (*T_c*) del PPc a mayores temperaturas con respecto a la del PPh (Tabla 1). Este efecto puede deberse a diferencias en la isotacticidad del PP base o a un contenido de impurezas o heterogeneidades nucleantes mayor en

el PPc que en el PPh. Dichas heterogeneidades pueden provenir de restos de catalizador y/o aditivos añadidos durante la síntesis de los polímeros. En la Figura 4 la flecha señala la fusión de la fase etilénica del PPc.

La cristalinidad (*X_c*) de las resinas se obtuvo utilizando la entalpía de cristalización de las mismas, ya que en la fusión la señal de la fase polietilénica está solapada con la cola de inicio de la endoterma de la fase de PP, haciendo que la separación de señales sea demasiado complicada (Figura 4). En la Tabla 1 se observa que la *X_c* es levemente mayor en el homopolímero que en el copolímero. Esto podría indicar que posiblemente existan fracciones de copolímero al azar en el PPc y/o que las características del PP base, que se emplea para la obtención del copolímero son distintas a las del homopolímero, ya sea en peso molecular, en isotacticidad o en estructura. Otra evidencia de la diferencia estructural entre los materiales se relaciona a las variaciones en ancho de las endotermas de fusión que pueden apreciarse en la Figura 4. Adicionalmente, el PPh muestra ligeros indicios de que contiene una pequeña cantidad de estructuras esferulítica tipo β en la cual el PP cristaliza en una celda hexagonal en vez de su forma α de celda monoclinica más típica, ello a juzgar por el leve hombro (difícil de apreciar) que se observa cerca de los 155°C, temperatura de fusión a la cual ha sido reportado típicamente la presencia de este tipo de esferulita en PP [16].

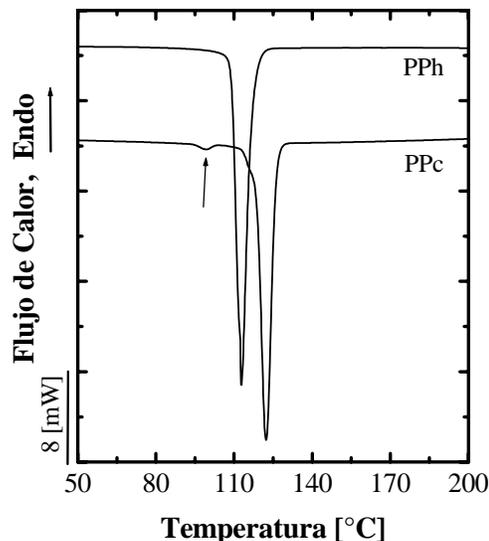


Figura 3: Curvas de enfriamiento realizadas en el DSC a 10°C/min. La flecha indica la aparición de la exoterma de cristalización de la fase etilénica.

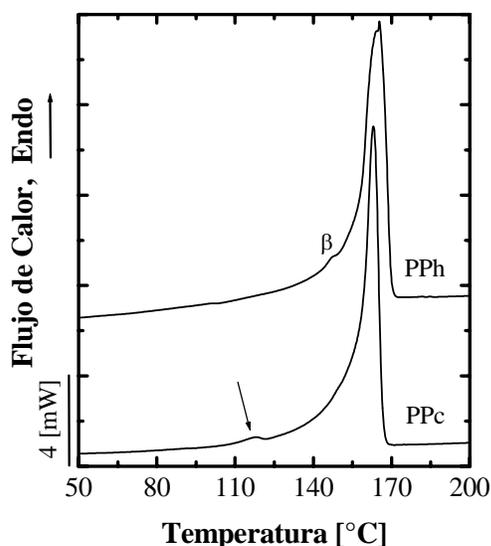


Figura 4: Curvas de calentamiento realizadas en el *DSC* a 10°C/min. La flecha indica la aparición de la endoterma de fusión de la fase etilénica.

3.4 Temperaturas de Interés Industrial (HDT y VICAT)

Las condiciones mecánicas impuestas para estos ensayos difieren en cuanto a severidad de sollicitación, siendo los más críticos para la *Temperatura Vicat*, donde se mide un reblandecimiento brusco que en materiales semicristalinos viene determinado por la fusión de los cristales. Para el caso del ensayo *HDT*, no se requiere que la deformación se presente de forma brusca, por lo que se suele obtener valores menores a los encontrados para la *temperatura Vicat* [13], tal como se verifica en la Tabla 1.

Las temperaturas *Vicat* resultaron en valores esperados (mayor para el PPh) considerando el intervalo de fusión típico de cada PP, como se comprueba a través de los termogramas de *DSC*. En cuanto al *HDT*, las diferencias observadas entre los valores presentados por ambas resinas no son apreciables al entrar dentro del rango de error experimental.

3.5 Comportamiento Mecánico a Bajas Velocidades de Sollicitación

La determinación del comportamiento esfuerzo-deformación de un material es particularmente útil en el momento de dar información concerniente a las propiedades mecánicas más importantes, tales como el módulo de Young (E), el esfuerzo de fluencia (σ_y) y la elongación a la ruptura (ϵ_b), en el caso de tracción uniaxial, así como el módulo elástico (E_b) a flexión (este último más utilizado en

el área del diseño y producción de piezas).

En el caso de polímeros en los cuales se ha incorporado una fase cauchosa como elemento reforzante, el volumen de material en el cual la concentración del esfuerzo generada por dicha fase es efectiva en la promoción de micromecanismos de deformación que disipen energía mecánica, es dependiente de diversas características morfológicas de la partícula, como lo son su tamaño, forma, contenido y morfología intrínseca, en combinación con las propiedades mecánicas propias de la fase dispersa (ej. módulo elástico), la miscibilidad y el nivel de adhesión con la matriz [1,2,13].

Este último aspecto es especialmente importante en el PPc evaluado, ya que por la baja miscibilidad entre la matriz de PP y la fase etilénica dispersa, la adhesión de dichas partículas a la matriz es pobre. Este hecho se deduce del análisis morfológico-fractográfico realizado por *SEM*, el cual muestra que la fase dispersa es relativamente fácil de extraer (ver Sección 3.8).

Tanto el PPh como el PPc presentaron un comportamiento dúctil a tracción (Figura 5), el cual se caracteriza por un mecanismo de fluencia por corte localizado que involucra la formación y estabilización de un cuello [13]. Tal ductilidad se vio también manifiesta en los ensayos de flexión en donde las probetas de ambos PP no fallaron durante el ensayo.

Los valores de E , σ_y y E_b que presenta el PPc son menores que los del PPh (Tabla 2), como consecuencia de la fase flexible dispersa en el material. Asimismo, la deformación a la fluencia (ϵ_y) y a la ruptura (ϵ_b) presentan valores apreciablemente menores, lo que se atribuye a la decohesión promovida por la falta de adhesión entre las partículas de la fase elastomérica y la matriz de PP que fue detectada a través del análisis fractográfico realizado en el material (ver Sección 3.8).

Otro factor que pudiera estar propiciando la baja ductilidad observada en el PPc podría asociarse a algún arreglo morfológico específico de la fase dispersa en función de las dimensiones transversales de la probeta, como consecuencia de las condiciones de moldeo, capaz de afectar el comportamiento mecánico del material; como por ejemplo, en cómo se ve afectada la estructura piel-núcleo que se espera encontrar en una pieza moldeada por inyección por la presencia de la fase dispersa [17].

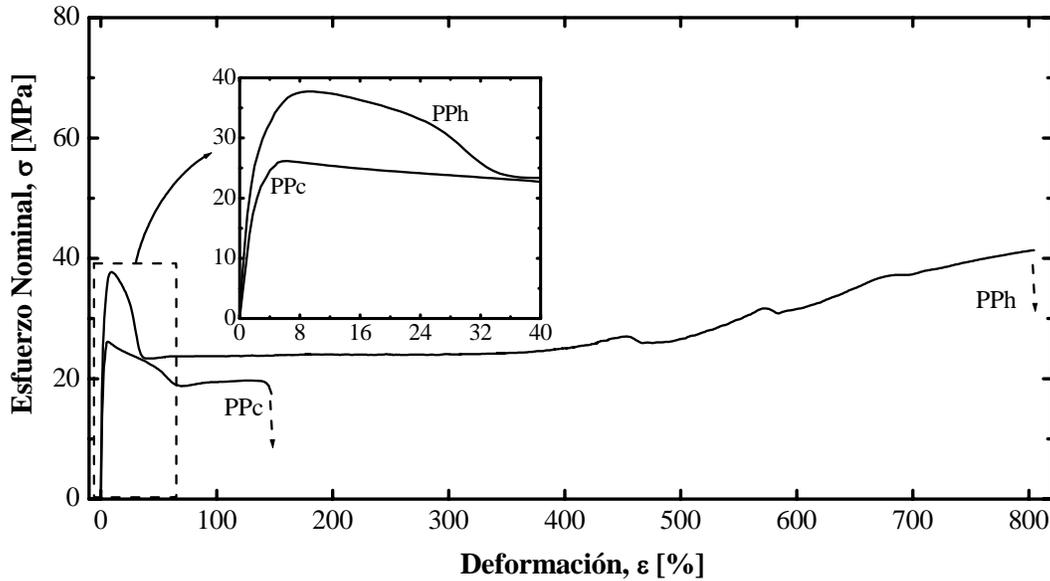


Figura 5: Comportamiento a tracción de los PP estudiados a 25mm/min y 23°C.

Tabla 2: Propiedades mecánicas clásicas evaluadas en los PP a 23°C

Propiedades	PPh	PPc
<i>Tracción:</i>		
E [GPa] @ 1 mm/min	$1,3 \pm 0,2$	$1,05 \pm 0,03$
σ_y [MPa] @ 25 mm/min	35 ± 3	26 ± 2
ϵ_y [%] @ 25 mm/min	14 ± 2	6 ± 2
ϵ_b [%] @ 25 mm/min	700 ± 300	140 ± 40
<i>Flexión:¹</i>		
E_b [GPa]	$1,36 \pm 0,03$	$1,07 \pm 0,01$
<i>Caída de Dardo:</i>		
P_M [kN]	$0,22 \pm 0,02$	$2,4 \pm 0,04$
W_M [J]	$0,29 \pm 0,05$	11 ± 3
Deflexión [μ m]	$2,7 \pm 0,3$	12 ± 2

1: Probetas no alcanzan ruptura

3.6 Impacto por Caída de Dardo

Por medio del ensayo de caída de dardo es posible estudiar la reacción del material ante un impacto puntual sin tomar en consideración una geometría específica. En base a la curva carga vs. tiempo ($P-t$) para el PPh (Figura 6), se puede decir que las muestras estudiadas presentan un comportamiento aparentemente frágil, con un tipo de fractura catalogada según la norma ISO 6603-2 [11] como “fragmentada” (“splintering”), indicio de una propagación inestable de grieta, la cual se propaga

principalmente desde el punto de impacto hacia el punto de inyección, lo que sugiere efectos de orientación preferencial en la dirección de llenado durante el moldeo por inyección de la placa (Figura 7).

En el PPh la carga presenta una relación lineal con el tiempo de contacto impactor-probeta, hasta alcanzar una carga máxima (P_M), momento en que sobreviene la ruptura. Igualmente se observan los efectos dinámicos típicos de este tipo de ensayo con materiales frágiles. Una vez que el material fractura,

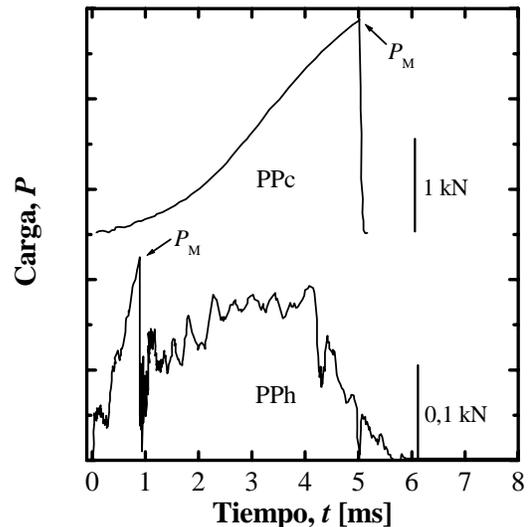


Figura 6: Curvas típicas obtenidas a través del ensayo de impacto instrumentado por caída de dardo a 23°C.

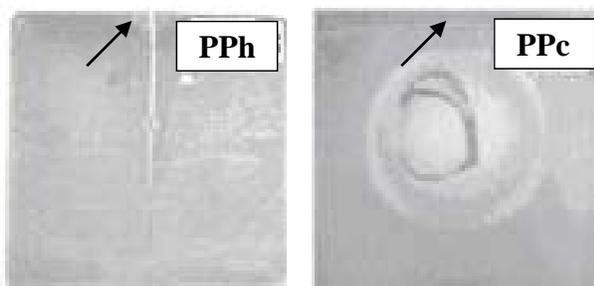


Figura 7: Muestras de placas sometidas a ensayos de impacto por caída de dardo de ambos PP estudiados. Las flechas indican el punto de inyección.

las vibraciones a causa del impacto se observan en la curva como una “cola”, lo cual se atribuye a que tras haberse generado y propagado la grieta, las mitades o restos de la probeta rota no salen del camino que debe recorrer el impactor (con el dispositivo captador de fuerza), por lo que siguen interaccionando con éste.

En el caso de las muestras de PPc se observa en la Figura 6, una curva $P-t$ mucho más suave, con menos efectos dinámicos. Cabe esperar que en un sistema más rígido se detecten mayores efectos dinámicos, sobre todo producto de la rigidez relativa impactor-probeta (complacencia relativa del contacto). El PPc al ser más propenso a deformación plástica (menor σ_y), presentará más efecto de amortiguación sobre los efectos dinámicos, al comparar con el PPh. El comportamiento presentado por el PPc puede decirse que es frágil-dúctil, ya que aunque al llegar a la carga máxima la curva cae abruptamente, no se observa una linealidad en la zona previa a dicho máximo que prediga un comportamiento puramente frágil.

La resistencia mecánica (P_M soportada) del PPc ante este tipo de solicitación es mucho mayor que la del PPh (notar la diferencia en un orden de magnitud en la barra de escala vertical que se indican para cada PP en la Figura 6), como cabría esperar ya que se trata de un material que ha sido diseñado para resistir este tipo de solicitaciones. Adicionalmente se observa que el tiempo al cual falla catastróficamente (donde se registra la P_M) es mucho mayor que el presentado por las muestras de PPh (5 ms vs. 1 ms, respectivamente), lo que indica que tiene una capacidad de deformación superior y una mayor absorción de energía durante el ensayo.

Asimismo, el tipo de fractura que se observa en el PPc difiere de manera significativa del presentado por el PPh, ya que en las probetas ensayadas de PPc

se apreció una deformación alrededor del punto de impacto en forma de un aro blanco, que corresponde a la marca del soporte de la máquina de ensayo y que aparece en el momento en que el dardo comienza a presionar la placa contra el soporte, siendo éste un punto de concentración de esfuerzos (Figura 7). También se observó fragmentación de la probeta en varios de los ensayos. Este fenómeno puede deberse a la decohesión de la fase dispersa rica en PE, la cual al ser inmisible con la matriz de PP genera vacíos en el momento del impacto, por los cuales puede producirse la propagación de un gran número de grietas secundarias (en planos alternativos a la grieta principal).

En cuanto a la energía absorbida hasta la P_M (W_M) a temperatura ambiente, es evidente que el PPc es capaz de absorber mucha mayor cantidad que el homopolímero (Figura 6, área bajo la curva y Tabla 2), lo cual posiblemente se deba al mecanismo de falla del mismo, que viene dado por la composición del material. La fase elastomérica presente en este material, puede actuar como estabilizador de la propagación de grietas de la matriz de PP, desviando su dirección o frenando su crecimiento, lo que ocasiona un incremento en la energía absorbida por el material.

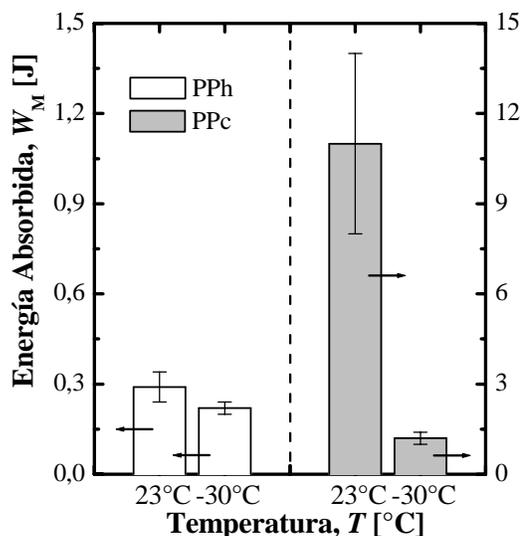


Figura 8: Energía absorbida (W_M) hasta el punto de carga máxima en los ensayos de impacto por caída de dardo, a diferentes temperaturas de ensayo.

También se realizaron ensayos de caída de dardo a una temperatura de -30°C (Figura 8), la cual se encuentra por debajo de la T_g del PP (alrededor de 0°C) y justamente a la temperatura de la relajación β del PE, asociada a la T_g del material por algunos

autores [18]. Las curvas obtenidas para ambos materiales presentaron un aspecto muy similar a las obtenidas para el PPh a temperatura ambiente (23°C). En estas condiciones extremas de temperatura ocurre una disminución de la resistencia al impacto del material ya que se está por debajo de la T_g , del PP. Esto provoca que las cadenas pierdan movilidad y que la disipación de energía sea mínima, por lo que ocurre una falla catastrófica en ambos materiales.

En el caso del PPc, se aprecia que la temperatura tiene una mayor influencia en el comportamiento del material, ya que en condiciones criogénicas disminuye su capacidad de absorción de energía en más de un 90%. Tal y como se aprecia en las evidencias morfológicas obtenidas al fracturar a temperatura ambiente (ver Sección 3.8), el alto grado de decohesión de fases, puede deberse al poco contenido de copolímero tipo injerto que se esperaba hubiese formado en este material en la interfase capaz de promover adhesión, por lo que no logra ser eficiente en la transmisión de esfuerzos entre fases. Esta decohesión genera, al momento de iniciar la grieta, una mayor superficie “libre” por donde la grieta puede avanzar sin mayor dificultad, lo cual se intensifica ante las restricciones de movilidad molecular al imponer temperaturas subambiente durante el ensayo. Sin embargo, la resistencia al impacto (W_M) por caída de dardo del PPc a -30°C es ligeramente superior a la obtenida para el PPh a 23°C (Figura 8), lo que permite concluir que este “*copolímero de impacto*”, PPc, a pesar de tener más características de una polimezcla que de un copolímero heterofásico, cumple con las funciones para las cuales fue diseñado.

3.7 Comportamiento a Fractura

Los requerimientos de linealidad establecidos por la *LEFM* en la curva $P-d$ fueron satisfechos al cumplirse la relación (1) en todas las muestras estudiadas para entallas menores a 5 mm.

El PPh exhibe un comportamiento puramente frágil (Figura 9), producto de la alta velocidad de sollicitación de este ensayo en combinación con una entalla aguda que actúa como concentrador de esfuerzo. Estas condiciones no le brindan al polímero la posibilidad de relajar los esfuerzos generados al momento del impacto, reduciéndose su capacidad de deformarse y propiciando su fallo catastrófico [13,19,20]. Por su parte el PPc presenta cierta ductilidad, evidenciado esto por la disminución de linealidad en la curva $P-t$ en la

Figura 9, aunque todavía cumple con la condición de $P_M/P_{5\%} < 1,1$. Es importante destacar que, para ambos materiales, tras el impacto inicial las mitades de la probeta fueron expulsadas en sentido contrario a la dirección del impacto, hecho que se relaciona con una propagación inestable de grieta.

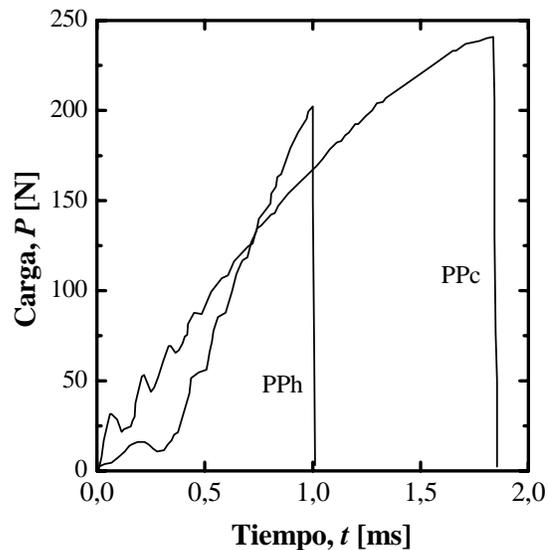


Figura 9: Curvas típicas obtenidas en los ensayos *LEFM* a velocidades de impacto y 23°C .

Los elevados valores de energía correspondientes al PPc que se aprecia en la Figura 9 (área bajo la curva) son producto de la acción de la fase dispersa, la cual induce una distribución heterogénea del esfuerzo aplicado, concentrándose esfuerzos en tornos a ellas, lo que llega a promover micromecanismos localizados de deformación plásticas [3]. Ello permite que durante la formación de una grieta en la vecindad de la fase dispersa, ésta pudiera ser capaz de evitar su propagación, o desviar la dirección de la propagación de la grieta, provocando un aumento de la energía necesaria para la formación de nuevas superficies. Esto se puede traducir en una disminución de la inestabilidad de dicha propagación en el PP bajo estas condiciones de sollicitación.

Una vez verificadas las condiciones geométricas para un estado plano de deformaciones y seleccionados aquellos ensayos que cumplen dicha condición en términos de longitud de entalla (a) (ec. 2.), se procedió a la determinación gráfica de los parámetros K_Q y G_Q . La calidad de las estimaciones se puede apreciar en las Figuras 10 y 11, donde se muestran ejemplos típicos del grado de dispersión obtenido en los datos experimentales.

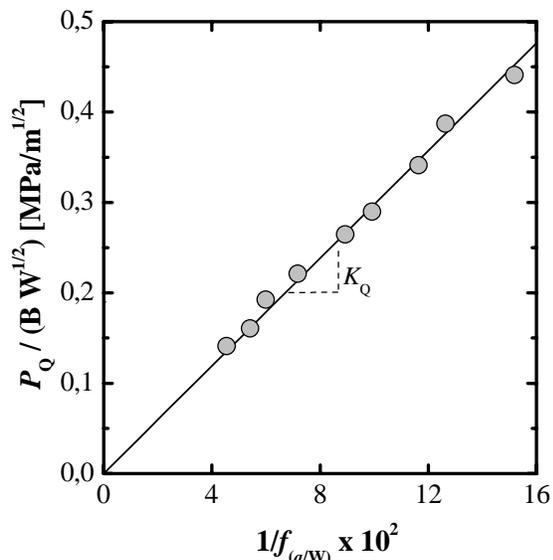


Figura 10: Gráfica típica usada para la determinación de K_Q (datos del PPh).

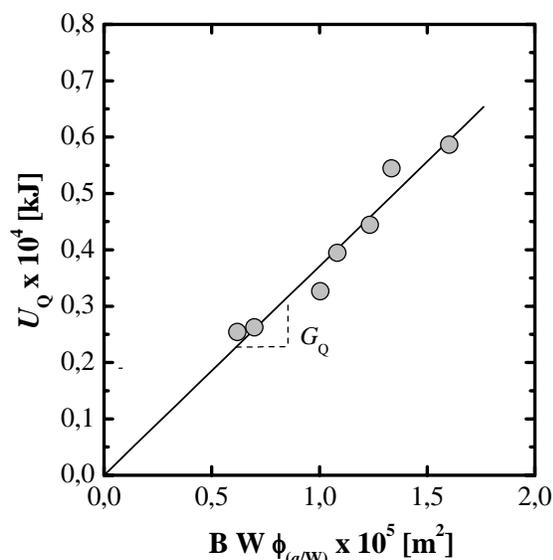


Figura 11: Gráfica típica usada para la determinación de G_Q (datos del PPh).

Para determinar si los valores de K_Q y G_Q obtenidos de forma experimental cumplen la *relación de Irwin* (ec. 9) para ser considerados como valores críticos de fractura para un modo I de apertura de grieta (apertura a tracción), se determinó el módulo elástico a estas velocidades de sollicitación mediante los ensayos de rebote (E_{reb}) usando la ec. 10 y siguiendo los tres métodos citados en la sección 2.3. Es importante tener en cuenta que las ecuaciones 10, 11 y 12 se basan en un modelo conservativo, es decir, que no toma en cuenta la disipación de energía por deformación plástica durante el contacto

del impactor (indentación), lo que puede conducir a una subestimación de los parámetros mecánicos dentro del rango elástico del material [21,22].

Esta “pérdida” cobra mayor importancia para materiales propensos a exhibir cierto grado de deformación plástica, como sería el caso de los aquí estudiados, siendo el parámetro experimental más afectado el tiempo total de contacto (t_c), dada la deformación permanente (huella profunda) generada. Por su parte, la rigidez “aparente” ($\partial P/\partial d$) de la probeta determinada a partir de la pendiente de la parte inicial de la curva $P-d$ también se ve afectada, aunque en menor medida, ya que desde las etapas iniciales, y de manera local, el campo de esfuerzos compresionales que se genera justo en la zona de contacto es tan elevado que se alcanza el σ_y del material, promoviendo la deformación plástica local durante el proceso de penetración del dardo [22].

De todos los parámetros del ensayo de rebote, el que se ve menos afectado por este fenómeno es el de la fuerza máxima alcanzada (P_M), ya que este representa en sí una respuesta global de reacción a la sollicitación impuesta, de ahí que suele considerarse como valor de módulo (E_{reb}) más representativo el que se obtiene a partir de la ec. 11 [21]

En la Tabla 3 se muestran los valores de E_{reb} calculados. Tal y como cabría esperar los valores obtenidos por los métodos I y II son los más coherentes, siendo los obtenidos por el método III bastante inferiores incluso a los obtenidos a través de los ensayos de tracción (E) y flexión (E_b). Por lo tanto, para evaluar la *relación de Irwin* se tomó como valor de E el obtenido a partir del método II y se calculó un valor “estimado” de G_Q para cada estado de campo de esfuerzos (Tabla 3).

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 3, a partir de la suposición de estado plano de deformación el valor de G_Q “experimental” del PPh es equivalente al valor de su G_Q “estimado”, mientras que es inferior para el PPc. A pesar del posible error experimental en las determinaciones, los resultados parecen indicar que los parámetros de fractura determinados corresponden a condiciones críticas de falla ($G_Q \equiv G_{Ic}$ y $K_Q \equiv K_{Ic}$) y, por lo tanto, podrían representar verdaderas propiedades intrínsecas del material, al menos para el PPh. O en su defecto, sobre todo para el PPc, corresponden a un modo mixto de fractura con una marcada componente de deformación plana, pero que no dejan de tener utilidad para fines comparativos

entre los materiales para estas condiciones geométricas (espesor).

Tabla 3: Parámetros mecánicos obtenidos a partir de aplicar los postulados de la *LEFM*.

Parámetros	PPh	PPc
<i>Ensayos de rebote</i>		
E_{reb} [GPa]: Método I	1,82	1,26
E_{reb} [GPa]: Método II	2,15	1,45
E_{reb} [GPa]: Método III	0,77	0,51
<i>Parámetros experimentales:^a</i>		
K_Q [MPa/m ^{0,5}]	3,0 ± 0,1	5,3 ± 0,2
G_Q {kJ/m ² }	3,7 ± 0,1	11,2 ± 0,3
<i>Parámetros estimados:</i>		
G_Q {kJ/m ² }: Deformación plana	3,8	17,6
G_Q {kJ/m ² }: Esfuerzo plano	4,2	19,4

a: Ajuste lineal con coeficientes de correlación (R^2) > 0,990.

Los resultados confirman la mayor ductilidad y capacidad de absorción de energía del PPc frente al PPh, ya que tanto el valor de la *tenacidad a la fractura* (K_{Ic}) como el de la *tasa crítica de liberación de energía a la fractura* (G_{Ic}) son menores para el PPh.

Van de Meer *et al.* [3], quienes estudiaron el comportamiento a fractura de PP homopolímeros y copolímeros aplicando los postulados de la *LEFM* a altas velocidades (2,9 m/s) y evaluando el efecto de la incorporación de diferentes agentes nucleantes, encontraron similares resultados a los obtenidos en este trabajo. Estos autores indican que el comportamiento a la fractura de los PP se encuentra muy ligado y de forma compleja a la morfología cristalina, en donde el espesor lamelar juega un papel importante y esperándose que si éste aumenta, disminuye la resistencia al inicio de la propagación de la grieta (menores valores de K_{Ic}). Adicionalmente, en el caso de PP copolímeros en bloque, establecen que no sólo es importante la morfología de matriz-fase dispersa promotora de una mayor deformación plástica, sino que se debe tener presente la posibilidad de un mayor número de segmentos de cadenas interconectores de cristales (*tie molecules*) en este tipo de PP.

3.8 Fractografía

Se ha planteado de manera reiterada en la bibliografía que los conceptos clásicos de la *LEFM* suelen no ser suficientes para describir el

comportamiento a fractura de sistemas poliméricos bifásicos, al ser incapaces de predecir o considerar la etapa de crecimiento estable de grieta previa a la inestabilidad [13].

La utilidad de llevar a cabo un estudio “topológico” de la superficie de fractura, radica en que puede ser un indicador de los procesos superficiales de disipación de energía que ocurren durante el proceso de fractura, por lo que puede ser posible en muchos casos diferenciar la fragilidad “relativa”, complementando la información numérica obtenida.

En la Figura 12 se aprecia una vista general de la superficie de fractura típica tanto del PPh como del PPc de probetas sometidas a ensayos de *LEFM* a 23°C. En ambas se puede identificar una región inicial, adyacente a la punta de la entalla, que presenta un parecido a la “*lúnula*” de una uña y que se asocia a la fase controlada del crecimiento lento de grieta. En su punto central presenta un ancho de aproximadamente 200 µm para el PPh, y de 270 µm para el PPc.

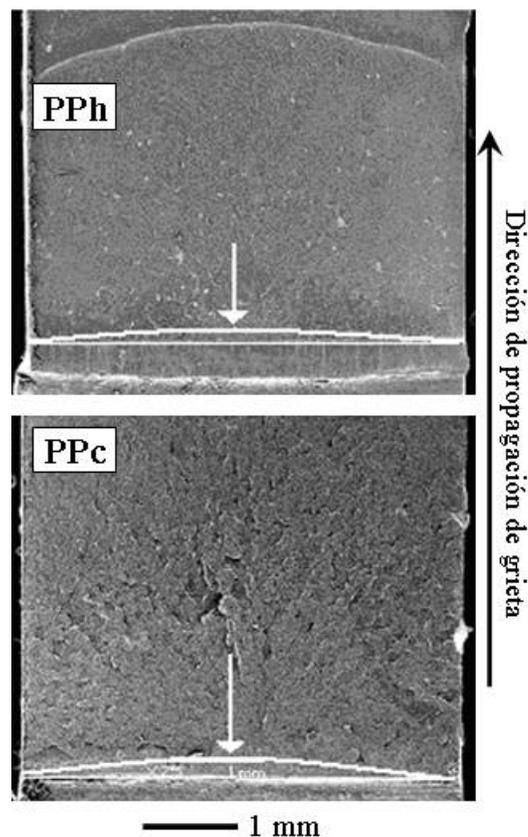


Figura 12: Microfotografía de la superficie de fractura de probetas sometidas a ensayos *LEFM*, indicándose con la flecha la “*lúnula*” formada en cada PP estudiado.

Casiraghi *et al.* [23] han planteado que la curvatura y tamaño de esta zona es una característica adicional que debe ser inspeccionada para validar el comportamiento elástico-lineal del material. En principio se espera que a mayor fragilidad del material, el área de esta región y su curvatura sean menores. Este es el caso del PPh, sin embargo en el caso del PPc, que ha demostrado ser mucho más dúctil, sorprende un poco que el tamaño de la lúnula sea sólo ligeramente mayor. Este reducido tamaño de la lúnula en el PPc podría ser un indicativo de una baja estabilidad de propagación de grieta; sin embargo, también hay que considerar las características de la zona que se genera a continuación de la lúnula y el posible mecanismo de deformación que se presente. Es probable que para el PPc la grieta presente más obstáculos durante su propagación o se intersecte con planos secundarios de propagación, promoviendo una ramificación o bifurcación del recorrido.

En el caso del PPh tras la lúnula se genera una superficie bastante lisa, característica de materiales que presentan una fractura frágil (Figura 12). Por otro lado, para el PPc en esta misma región se aprecian líneas de desgarro orientadas hacia los extremos (en forma de abanico), indicativo de ductilidad y de que existe una componente de corte bajo estado plano de esfuerzos. En ambas superficies de observación se observa una línea curva o de “interrupción” en la parte superior de la micrografía, mejor detallada en el PPh. Esta línea puede estar asociada al punto donde se ubica el eje imaginario de la fibra neutra, es decir, donde los campos traccionales y compresionales se encuentran durante la sollicitación mixta (flexión) a la que está sometida la probeta.

La modificación realizada en el caso del PPc pretende, en esencia, un cambio en los micromecanismos de deformación del PP que sirve como matriz. Dichos micromecanismos posiblemente involucran una combinación de fluencia por corte de la matriz y cavitación en torno a la fase dispersa. En el PPc se observa una mayor irregularidad en la superficie, que se puede traducir en una mayor deformación plástica al ser comparado con el PPh, lo que podría deberse a la participación de la segunda fase, rica en etileno, en el proceso de fallo de este material.

La Figura 13 muestra en detalle las zonas dentro y fuera de la lúnula para los materiales en estudio. Dentro de la lúnula el PPh luce bastante liso con

pocas señales de deformación plástica, mientras el PPc posee zonas de extensa deformación plástica. En las áreas fuera de la lúnula la mayor velocidad de propagación de grieta limita aún más la deformación plástica del material como consecuencia la viscoelasticidad del sistema. Las diferencias entre el PPh y el PPc todavía son aún más obvias en cuanto a la mayor deformación plástica del PPc.

Adicionalmente en la zona fuera de la lúnula, se pueden apreciar claramente partículas esféricas (en esta escala) que constituyen la fase dispersa del PPc. Estas esferas de naturaleza etilénica, parecen no tener una muy buena adherencia con la matriz, ya que se observan vacíos de un tamaño aproximado al de las partículas.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de la caracterización térmica y morfológica realizada a los materiales empleados, se puede concluir que el PPc es un material bifásico con una matriz de PP y una fase dispersa de naturaleza polietilénica (en vista de su punto de fusión).

Si bien el PPc utilizado en este estudio se comercializa como un “*copolímero de impacto*”, no existen evidencias de que sea un “*copolímero heterofásico*” con una buena adhesión en la interfase por la formación de enlaces (copolímeros tipo injerto) entre ambos componentes gracias a la copolimerización, sino más bien una mezcla física, la cual podría contener pequeñas cantidades de otro tipo de copolímero etileno/propileno que pudiera llegar a actuar como agente compatibilizante bajo ciertas sollicitaciones mecánicas pero sin realmente promover una adecuada adhesión entre las fases presentes. El tamaño de las partículas de la fase dispersa y la evidente decohesión de la misma bajo sollicitación mecánica por impacto son evidencias que permiten concluir que el material es una polimezcla de PP con una fase dispersa de menor módulo elástico.

Ahora bien, una caracterización mecánica exhaustiva demostró que, comparado con el PPh, el PPc sí posee una mayor capacidad de deformación plástica y de absorción de energía frente a diversas sollicitaciones mecánicas a impacto por lo que puede ser considerado un “*PP de Alto Impacto*”, pero por el contrario responde con una menor deformabilidad que el PPh a bajas velocidades de sollicitación (tracción), lo cual es atribuido al efecto de la falta de adhesión entre las fases.

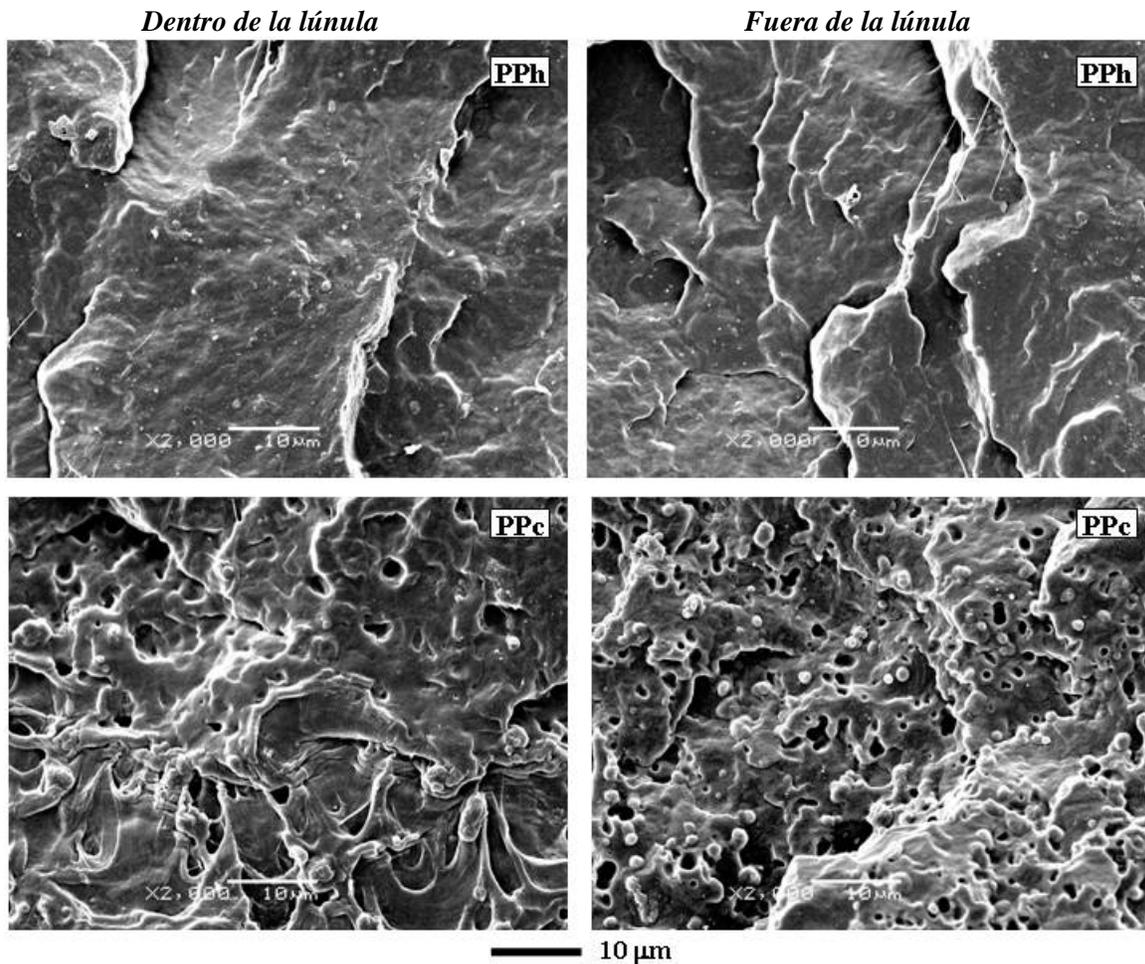


Figura 13: Microfotografía de la superficie de fractura a mayor magnificación de los PP estudiados.

Se lograron medir parámetros de apertura de grieta en modo I y en un estado de esfuerzos triaxial bastante próximo a deformación plana que pueden ser considerados como propiedades intrínsecas de los materiales bajo estudio: K_{Ic} y G_{Ic} . De una manera consistente con los valores de estos parámetros, la fractografía demostró que la segunda fase en el PPc es capaz de modificar los micromecanismos de deformación del PP tal que permita aumentar la tenacidad del sistema cuando es solicitado altas velocidades.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el financiamiento aportado por la AGENCIA ESPAÑOLA DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL (AECI) a través del Programa de Proyectos PCI (Ref. A-0369/03 y A-1538/04) y al Decanato de Investigación y Desarrollo de la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) a través del Proyecto DID-GID-02. Finalmente, los autores agradecen a Neida

Fernández y Rosalina Grimaud de POLIPROPILENOS DE VENEZUELA S.A. PROPILVEN por la donación de los PP evaluados en este trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] Starke JU, Michler GH, Grellmann W, Seidler S, Gahleitner M, Fiebig J, Nezbedova E, *Polymer* 1998; **39** (1): 75-82.
- [2] Gensler R, Plummer CJG, Grein C, Kausch H.-H, *Polymer* 2000; **41** (10): 3809-3819.
- [3] Van de Meer DW, Pukánszky B, Vancso GJ, *J. Macromol. Sci.Phys.* 2002; **B41** (4-6): 1105-1119.
- [4] Norma ISO 3167:2002, "Plastics - Multipurpose Test Specimens". Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 2003.
- [5] Norma ISO 1133:1997, "Plastics -- Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR) and the Melt Volume-Flow Rate (MVR)

- of *Thermoplastics*". Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 1998.
- [6] Norma ISO 1183-1:2004, "*Plastics - Methods for Determining the Density of Non-Cellular Plastics - Part 1: Immersion Method, Liquid Pycnometer Method and Titration Method*". Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 2004.
- [7] Norma ISO 1133:2004, "*Plastics - Thermoplastic Materials - Determination of Vicat Softening Temperature (VST)*". Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 2004.
- [8] Norma ISO 75-1:2004, "*Plastics - Determination of Temperature of Deflection Under Load - Part 1: General Test Method*". Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 2004.
- [9] Norma ISO 527-1:1993, "*Plastics - Determination of Tensile Properties - Part 1: General Principles*" y norma ISO 527-2:1993, "*Plastics - Determination of Tensile Properties - Part 2: Test Conditions for Moulding and Extrusion Plastics*". Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 2004.
- [10] Norma ISO 178:2001, "*Plastics - Determination of Flexural Properties*". Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 2001.
- [11] Norma ISO 6603-2:2000, "*Plastics - Determination of Puncture Impact Behaviour of Rigid Plastics - Part 2: Instrumented Puncture Test*". Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 2004.
- [12] Williams JG, " K_c and G_c at Slow Speeds for Polymers", y A. Pavan, "Determination of Fracture Toughness (G_{Ic} and K_{Ic}) at Moderately High Loading Rates". En: Moore DR, Pavan A, Williams JG (eds.), *Fracture Mechanics testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*,ESIS Publication 28, Oxford (England): Elsevier Science Ltd, 2001, p. 11-58.
- [13] Sánchez JJ, *Comportamiento Térmico y Mecánico del Poli(Etilén-Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A*, Tesis Ph.D. [On-Line]. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 2003. [citado 21-Ago-2006]. Disponible en la web: <http://www.tesisenred.net/TDX-1112103-085326/index_cs.html>
- [14] Martínez AB, Arnau J, Santana OO, Gordillo A, *Información Tecnológica* (Chile) 1994; **5** (6): 19-24.
- [15] Wunderlinch B, *Thermal Analysis*, New York (EE.UU.): Academic Press Inc., 1990.
- [16] Varga J, *J. Mater. Sci.* 1992; **27** (10): 2557-2579.
- [17] Maspoch MLI, Gámez-Pérez J, Gordillo A, Sánchez-Soto M, Velasco JI, *Polymer* 2002; **43** (15): 4177-4183.
- [18] McCrum NG, Read BE, Williams G, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, New York (EE.UU.): Dover Publications, Inc., 1991, p. 353-376.
- [19] Nielsen LE, Landell RF, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. 2da Ed., rev. y exp. New York (EE.UU.): Marcel Dekker, Inc., 1994, p. 256-263.
- [20] Ward IM, Sweeney J, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*. 2da Ed. Chichester (England): John Wiley & Sons, Ltd., 2004, p. 310-324 .
- [21] Sánchez-Soto M, Martínez AB, Santana OO, Gordillo A, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; **93** (3): 1271-1284.
- [22] Martínez AB, Sánchez-Soto M, Velasco JI, Maspoch MLI, Santana OO, Gordillo A, *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **97** (6): 2256-2263.
- [23] Casiraghi T, Castiglioni G, Ronchetti T, *J. Mater. Sci.* 1998; **23** (2): 459-466.