

REFUERZO DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA DE POLÍMEROS AMORFOS POR INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS LAMINARES DE HIDRÓXIDOS DOBLES

J. I. Velasco, V. Realinho, M. Sánchez-Soto y A. B. Martínez

Centre Català del Plàstic. Universitat Politècnica de Catalunya.

Colom 114, E-08222 Terrassa (Barcelona), Spain.

E-mail: jose.ignacio.velasco@upc.es

Resumen. Mediante el método de mezcla en estado fundido se prepararon nanocompuestos poliméricos formados por matrices de PS, SAN y PMMA y nanopartículas laminares de un hidróxido doble de Mg y Al (hidrotalcita). Se investigó su comportamiento mecánico y a la fractura mediante ensayos de flexión por tres puntos, determinándose los parámetros (K_{IC} y G_{IC}) de la LEFM. Los nanocompuestos de matriz estireníca presentaron valores de módulo elástico y de resistencia a la flexión más bajos que los de sus polímeros puros. Sin embargo, la tenacidad a la fractura del nanocompuesto de SAN resultó ser considerablemente mayor que la del polímero. Con respecto al nanocompuesto de matriz PMMA, su módulo elástico y resistencia resultaron mayores que los del PMMA puro. Por lo que respecta a la tenacidad a la fractura, al igual que en el nanocompuesto de PS y a diferencia del caso del SAN, no se ha observado efecto de refuerzo de la tenacidad a la fractura en el nanocompuesto de PMMA. El análisis fractográfico contribuyó a identificar los micromecanismos de deformación plástica que intervienen en la fractura de estos materiales.

Abstract. Polymeric nanocomposites of PS, SAN and PMMA containing laminar nanoparticles of an Mg-Al double hydroxide were prepared in the melt state and investigated their fracture behaviour. The LEFM fracture parameters (K_{IC} and G_{IC}) were determined by means of low-rate three-point-bending fracture tests. In the styrene-based nanocomposites the apparent modulus of elasticity and the flexural strength values were found to be lower than those of the pure polymers, and the fracture toughness higher. On the other hand, in PMMA nanocomposites the elasticity modulus and the flexural strength increased while the fracture toughness was not affected with respect to the pure PMMA. The fractographic analysis contributed to elucidate the micromechanisms of plastic deformation acting during the fracture process of these nanocomposites.

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de nanopartículas laminares en polímeros para producir nanocompuestos es una práctica muy utilizada en la actualidad debido a la alta eficacia que presentan dichas partículas de cara a mejorar las propiedades físicas de los polímeros.

Debido a su dimensión nanométrica y elevada área superficial las nanocargas incrementan de manera importante la fracción de interfase partícula/matriz en los nanocompuestos, en comparación con los homólogos microcompuestos de igual composición ponderal. En estos materiales, por tanto, la interfase tiene una especial predominancia, y las partículas no solamente actúan incrementando la rigidez del polímero por sí mismas, sino que también son responsables de inducir en él determinadas morfologías. Las nanocargas pueden, por lo tanto, actuar como agentes estructurales y morfológicos para el polímero, pudiendo introducir nuevos mecanismos de disipación de energía que conlleven un refuerzo de la tenacidad [1].

El presente trabajo muestra los efectos de la incorporación de nanopartículas de un hidróxido doble laminar de magnesio y aluminio en las propiedades mecánicas y en los parámetros de fractura de tres polímeros amorfos (PS, SAN y PMMA).

Los hidróxidos dobles laminares (LDH) son hidróxidos laminares, de origen sintético o natural, que contienen dos tipos de cationes metálicos en las láminas. Para mantener la neutralidad de la carga eléctrica, el espacio interlaminar del LDH contiene especies aniónicas hidratadas. Estos compuestos también son conocidos como arcillas aniónicas, o como compuestos tipo hidrotalcita, pues es éste el más conocido de estos materiales. La composición de los hidróxidos dobles laminares está representada por la fórmula general: $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$. Donde, A^{n-} es un anión de carga negativa, n , y donde M^{II} y M^{III} representan respectivamente metales di y trivalentes. La estequiometría del catión laminar, x , toma valores comprendidos entre 0,17 y 0,33 [2].

El motivo por el que se denomina a los LDH como arcillas aniónicas es el hecho de que presenten iones (aniones en lugar de los cationes de las arcillas) intercambiables en su espacio interlaminar. Esta característica, junto con su facilidad de síntesis, es la que se aprovecha para su utilización como fase inorgánica precursora de nanocompuestos poliméricos. Para ello, primeramente se deben efectuar reacciones de intercambio iónico sobre el LDH, utilizándose generalmente aniones orgánicos de cadena alifática, que finalmente quedan alojados en el espacio interlaminar del compuesto [3]. Se consiguen así

precursores híbridos cuya estructura laminar está expandida en relación con la del LDH de partida. Esta expansión es la que permite, en primera instancia, la intercalación (Figura 1) de especies macromoleculares del polímero durante el proceso de mezclado (estructura intercalada). Bajo determinadas condiciones del mezclado se puede producir, además, un cierto grado de exfoliación o deslaminación de las laminillas individuales en el seno del polímero (estructura exfoliada). La elección del anión de intercambio debe hacerse también considerando criterios de compatibilidad con el polímero.

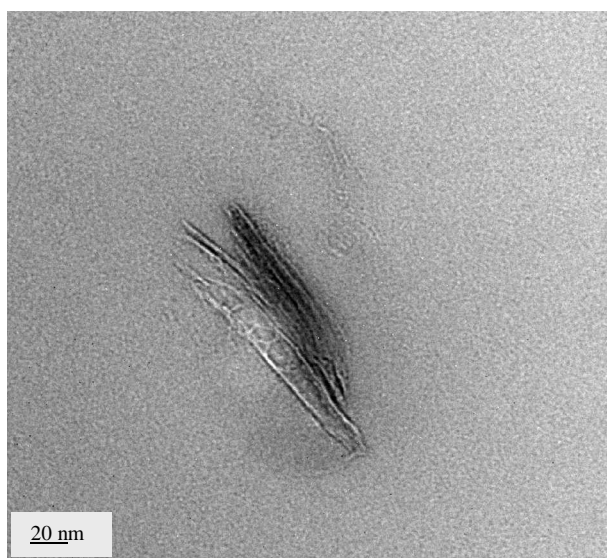


Fig. 1. Imagen tomada por TEM (x300.000) mostrando un grupo de laminillas de HT con evidente intercalación del polímero.

Por lo que respecta a las propiedades mecánicas numerosos trabajos publicados sobre nanocompuestos de polímeros con nanopartículas de silicatos laminares (bentonitas) han mostrado mejoras notables en la rigidez y resistencia a la tracción del polímero empleando bajas concentraciones de nanopartículas (5-10% en peso) [4].

Los polímeros escogidos para el presente trabajo fueron poliestireno (PS), copolímero de estireno y acrilonitrilo (SAN) y polimetacrilato de metilo (PMMA). Se trata de polímeros amorfos; por lo tanto, por debajo de su temperatura de transición vítrea, T_g , se encuentran en estado vítreo, siendo por ello rígidos y extremadamente frágiles. El principal mecanismo de deformación plástica en estos polímeros es el "crazing", y normalmente las vías para incrementar su tenacidad pasan por inducir en ellos múltiple crazing [5].

El presente trabajo tiene como objetivo principal la determinación de la tenacidad a la fractura de nanocompuestos poliméricos con partículas de LDH y pretende elucidar también los eventuales mecanismos de refuerzo inducidos por dichas nanopartículas en algunos de los polímeros estudiados.

2. EXPERIMENTAL

Materiales

Se ha utilizado un PS comercial suministrado por BASF (Polystyrol 158K) de MFI = 3.0 g/10min medido a 200°C y 5 kg; un copolímero SAN de estireno (76%) y acrilonitrilo (24%) de Dow Plastics (Tyril 867E) con MFI = 4.0 g/10min a 230°C y 3.8 kg; y un PMMA suministrado por Atofina-Atoglas (Altuglas V 825T) de MFI = 2.8 g/10min determinado a 230°C y 3.8 kg.

Para la preparación del híbrido precursor se partió de un LDH (hidrotalcita) suministrado por *Süd-Chemie*. Primero se preparó un compuesto intermedio – LDH(Cl) – intercambiando los aniones CO_3^- presentes en el espacio interlaminar de la hidrotalcita, por aniones cloruro, en una solución acuosa ácida (pH=4) y en atmósfera inerte (N_2). Se dejó reposar 18 horas para que el LDH(Cl) precipitase. Tras lavar el compuesto intermedio se colocó en una disolución de dodecilsulfato sódico con agitación y a 75°C durante 72 horas en atmósfera inerte (N_2). El compuesto final, denominado HT, después de lavado fue filtrado usando una bomba de vacío. Se secó en una estufa a 80°C durante 24 horas, y fue molturado. El último intercambio aniónico trajo como consecuencia el incremento del espaciado interlaminar de las partículas del LDH, pasando de $d_{003} = 0,87$ nm a $d_{003} = 2,67$ nm, debido al mayor volumen libre del anión dodecilsulfato.

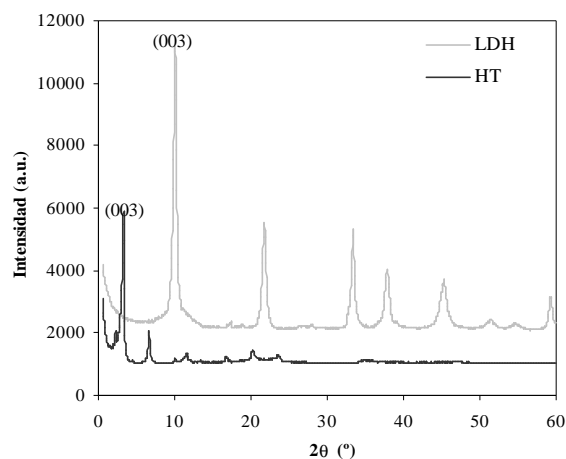


Fig. 2. Espectros de difracción de rayos X (WAXD) de la hidrotalcita original y del híbrido HT.

La preparación de los nanocompuestos polímero/HT se realizó por el método de mezclado en estado fundido, empleando para ello una extrusora corrotatoria de doble tornillo (Collin ZK-36) dotada de elementos amasadores y relación L/D = 36, a la cual se adaptó una boquilla circular de 3mm de diámetro. El perfil de temperaturas empleado se seleccionó según las características de cada polímero. La velocidad fue 110 rpm. Los compuestos así obtenidos se refrigeraron en

un baño de agua y se granularon. Las composiciones de todos ellos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Referencia y composición de los materiales.

Material	Composición (% en peso de HT)
PS	-
PS-HT	11,6
SAN	-
SAN-HT	5,3
PMMA	-
PMMA-HT	5,1

Usando una prensa de platos calientes (IQAP-LAP, PL15) y el correspondiente molde, se moldearon por compresión placas circulares de espesor nominal ($3,2 \text{ mm} \pm 0,2$) y diámetro (80 mm). A partir de dichas placas se mecanizaron las probetas para flexión de acuerdo con la norma ISO 178, así como las probetas de geometría SENB para los ensayos específicos de fractura, de acuerdo al protocolo de norma para materiales plásticos de la ESIS [7]. En estas probetas la grieta inicial se insertó mecanizando, primeramente, en la mitad de su longitud una entalla en V a 45° con un radio de curvatura en la punta de 0,25 mm, agudizándola posteriormente con el filo de una hoja de afeitar.

Ensayos

Las propiedades mecánicas de los polímeros y de los nanocompuestos fueron determinadas a partir de ensayos de flexión por tres puntos, y específicos de fractura. El método seguido para la determinación de las propiedades a flexión fue el establecido en el procedimiento normalizado ISO 178: 1993. A partir de este ensayo se determinaron los valores de la resistencia a la flexión, σ_f y del módulo aparente de elasticidad, E_f . Por su parte, del ensayo de fractura se pudieron obtener valores del factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC}) y de la tasa crítica de liberación de energía elástica (G_{IC}). Los ensayos se realizaron en una máquina GALDABINI Sun 2500 dotada de una célula de carga de 1 kN, a una velocidad constante de 1 mm/min y a la temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

Para tratar de elucidar los mecanismos de deformación plástica y, eventualmente, de refuerzo de la tenacidad, las superficies de fractura de los polímeros y de los nanocompuestos se analizaron por microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-5610) después de ser metalizadas con una capa delgada de oro a fin de hacerlas conductoras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades a flexión

En las Figuras 3, 4 y 5 se muestran comparativamente los registros experimentales de la tensión frente a la deformación, para los polímeros puros y sus correspondientes nanocompuestos, y en la Tabla 2 se recogen los valores promedio de las propiedades determinadas a flexión.

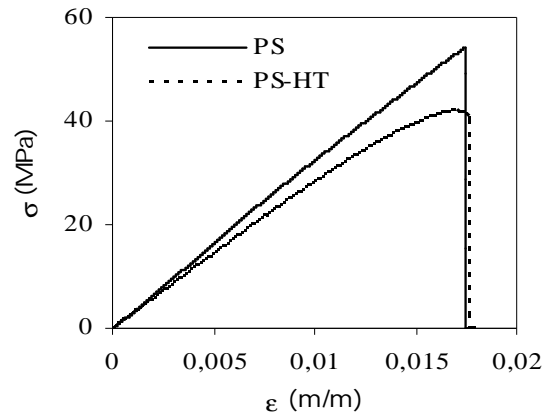


Fig. 3. Comparativa del comportamiento tensión-deformación en flexión para el PS y PS-HT.

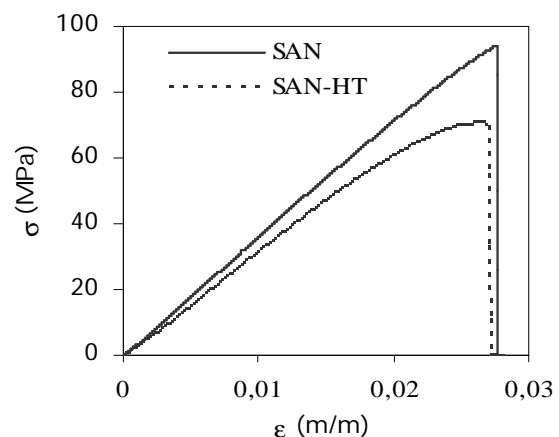


Fig. 4. Comparativa del comportamiento tensión-deformación en flexión para el SAN y SAN-HT.

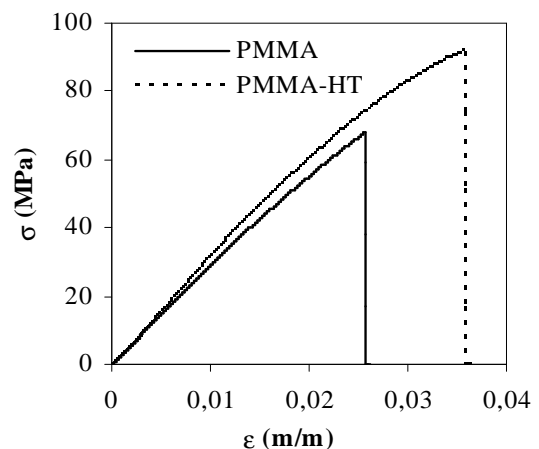


Fig. 5. Comparativa del comportamiento tensión-deformación en flexión para el PMMA y PMMA-HT.

Es de resaltar, por una parte, la disminución observada en los valores de la resistencia y del módulo de elasticidad en los nanocompuestos de PS y SAN con respecto a los de sus correspondientes polímeros puros. La explicación a la disminución del módulo debe buscarse, por una parte, en una alta flexibilidad de las laminillas del hidróxido. Este hecho ha podido ser constatado mediante observaciones efectuadas sobre cortes ultramicrotómicos por TEM. Así, en estos nanocompuestos no resulta difícil ver como una importante fracción de laminillas aparecen dobladas, e incluso retorcidas, en el seno de la matriz. Este hecho nos estaría indicando que dichas laminillas presentan una alta flexibilidad, que vendría a traer como resultado una fácil deformación causada por las fuerzas transmitidas sobre ellas por el polímero fundido durante el proceso de moldeo. Por otra parte, la reducción del módulo elástico debe tener también su origen en un efecto plastificante producido por las nanopartículas del híbrido HT. En efecto, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se pudo observar una ligera aunque significativa disminución de unos 3 °C en el valor de la temperatura de transición vítrea de los polímeros en presencia de las nanopartículas. Este efecto plastificante debe de estar producido en buena lógica por el resto alifático del anión dodecilsulfato, y ser causa de la flexibilización observada en el nanocompuesto. En este sentido, también se ha podido observar una disminución de la temperatura de reblandecimiento Vicat de hasta 6 grados centígrados con relación a los polímeros puros. Por su parte, la causa de la disminución de la resistencia en los nanocompuestos de PS y SAN debe de ser una débil resistencia de la interfase a la cortadura, pues es ésta la causa habitual de disminución de la resistencia mecánica observada en los compuestos poliméricos rellenos con partículas, cuando no se actúa en el sentido de generar una unión adhesiva resistente.

Tabla 2. Valores promedio de la resistencia a la flexión y módulo aparente de elasticidad.

Material	σ_f (MPa)	E_f (GPa)
PS	54,2	3,24
PS-HT	41,9	2,84
SAN	94,2	3,45
SAN-HT	70,6	2,84
PMMA	68,0	2,90
PMMA-HT	91,8	3,00

Para el PMMA se observan resultados opuestos a los obtenidos para los materiales de naturaleza estirénica. El módulo de elasticidad del nanocompuesto resulta ser similar o ligeramente superior al del polímero, y su resistencia marcadamente superior. En lógico pensar que en este material las interacciones entre polímero y superficie de las nanopartículas sean más fuertes que en los materiales poliestirénicos, gracias a la presencia y características del grupo acrilato del PMMA. Como consecuencia pues, de una unión más fuerte, la

resistencia de la interfase a la cizalla en el nanocompuesto PMMA-HT resulta ser elevada y, por tanto, en este caso las nanopartículas de LDH actúan como fase reforzante para el PMMA.

Tenacidad a la fractura

Algunos registros experimentales representativos de la carga frente al desplazamiento, obtenidos en los ensayos de fractura para cada uno de los materiales, se presentan de forma comparativa en las Figuras 6, 7 y 8.

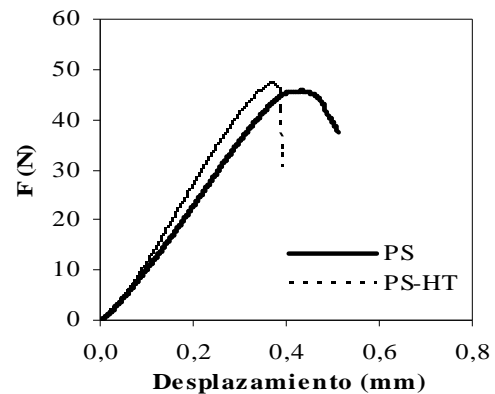


Fig. 6. Curvas fuerza-desplazamiento del PS y PS-HT registradas en los ensayos de fractura.

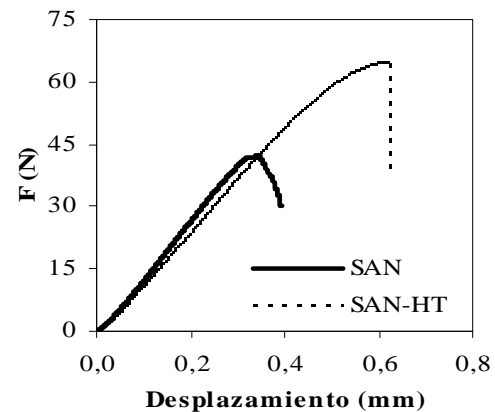


Fig. 7. Curvas fuerza-desplazamiento del SAN y SAN-HT registradas en los ensayos de fractura.

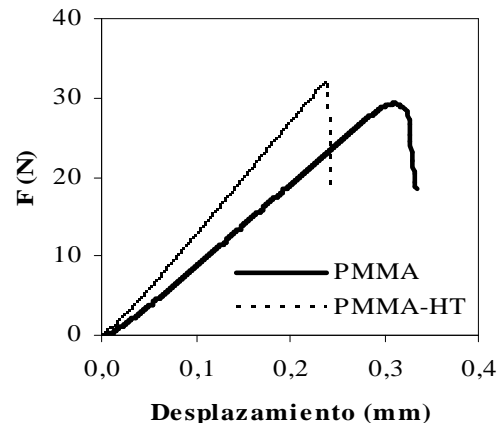


Fig. 8. Curvas fuerza-desplazamiento del PMMA y PMMA-HT registradas en los ensayos de fractura.

El análisis inicial de estos registros, tanto para los polímeros puros como para sus correspondientes nanocompuestos, reveló el cumplimiento de la condición de linealidad que se acepta como garantía de validez de la LEFM para materiales polímeros [7]. Esto es, se acepta un 10% de desviación de la linealidad en el registro F-d:

$$\frac{F_{\max}}{F_{5\%}} \leq 1.1 \quad (1)$$

En esta ecuación F_{\max} representa el valor de la fuerza máxima y $F_{5\%}$ el valor de la fuerza en el punto de corte de la recta de flexibilidad modificada ($C_{5\%}$) con la curva experimental F-d.

En las Figuras 9 y 10 se muestran los valores de los parámetros de fractura (K_{IC} y G_{IC}) obtenidos para cada material tras el análisis de la LEFM efectuado. Por lo que respecta a la energía de fractura, se presentan en la Figura 10 comparativamente los valores G_{IC}^{exp} obtenidos a partir del valor experimental de la energía consumida por la probeta hasta el inicio de la propagación de la grieta (Eq. 2), y los valores de G_{IC} calculados a partir del valor de la tenacidad a la fractura para condiciones de deformación plana, módulo de elasticidad, y coeficiente de Poisson (Eq. 3):

$$G_{IC}^{\text{exp}} = \frac{U_Q}{BW\phi} \quad (2)$$

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1-\nu^2) \quad (3)$$

En la ecuación (2), U_Q es el valor de la energía consumida por la probeta hasta el inicio de la propagación de la grieta, B y W el espesor y anchura de la probeta, y ϕ el parámetro geométrico dependiente de la grieta inicial. En la ecuación (3) se ha empleado un valor constante de $\nu = 0.33$ y los valores del módulo aparente de elasticidad (Tabla 2) determinados a través de los ensayos de flexión por tres puntos. El criterio de deformación plana (Eq.4) se satisfizo en todos los casos.

$$\frac{2.5 K_{IC}^2}{\sigma_y^2} \leq B, (W - a) \quad (4)$$

Los resultados obtenidos permiten afirmar que la presencia de nanopartículas no parece modificar la tenacidad a la fractura del PS y del PMMA. Los valores de K_{IC} y de G_{IC} obtenidos para los nanocompuestos PS-HT y PMMA-HT resultaron similares a los obtenidos para el PS y PMMA puros. Las pequeñas diferencias observadas parecen estar dentro del intervalo de error experimental.

Sin embargo, los resultados obtenidos para el nanocompuesto de matriz SAN revelaron unas notables diferencias con respecto al polímero puro. Así, se ha constatado que con la adición de las nanopartículas de LDH, la tenacidad a la fractura (K_{IC}) del SAN experimenta un incremento aproximado del 60%. Considerando los valores de energía de fractura, dicho incremento resulta incluso más espectacular, pues los valores de G_{IC} del nanocompuesto SAN-HT resultaron ser aproximadamente el triple que los del SAN puro.

Como puede verse en la Fig. 10 se observan diferencias en los valores de la energía de fractura dependiendo de la forma de su determinación. Sin embargo, las tendencias que se han explicado anteriormente relativas al efecto de las nanopartículas sobre la tenacidad de los polímeros no se ven alteradas. A estas diferencias podría estar contribuyendo la incertidumbre asociada con el valor del módulo de elasticidad y del coeficiente de Poisson empleados en la Eq. (3).

Inicialmente, y a la vista del comportamiento tensión-deformación que se observó en los ensayos de flexión por tres puntos (Figs. 3-5), se podría pensar que los nanocompuestos PS-HT y SAN-HT iban a evidenciar con respecto a los polímeros puros, similares diferencias o analogías entre sus valores de tenacidad a la fractura, pues en ambos casos el efecto de las nanopartículas fue el de provocar una disminución de la rigidez y de la resistencia del polímero. Sin embargo, tal como se ha visto, la tenacidad a la fractura del nanocompuesto SAN-HT resultó muy superior a la del SAN, no ocurriendo lo mismo para el PS-HT, cuyo valor de tenacidad resulta similar al del PS.

Dejando a un lado la influencia que pueda tener la diferente concentración de partículas (Tabla 1) sobre los valores de tenacidad a la fractura, y aceptando que las características morfológicas de las fases presentes en ambos nanocompuestos sean similares, una explicación a las diferencias entre ambos polímeros podría estar basada en la mayor resistencia mecánica inherente del SAN, así como en una interfase partícula-matriz más resistente. En efecto, la polaridad que el grupo acrilonitrilo introduce en el copolímero SAN debe actuar en el nanocompuesto promoviendo la formación de interacciones con la superficie de las partículas más fuertes que el PS.

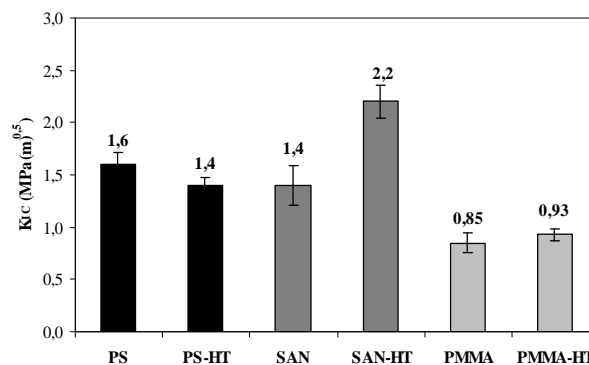


Fig. 9. Valores de K_{IC} para los todos materiales analizados.

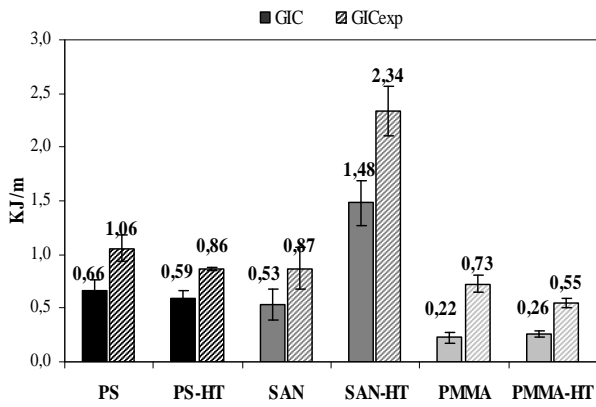


Fig. 10. Comparativa gráfica de los valores de G_{IC} de los materiales ensayados.

La observación al microscopio de las superficies de fractura de los polímeros puros (Figs. 11A, 12A y 13A) reveló la topografía típica de fractura frágil, asociada a los polímeros amorfos en un estado vítreo, esto es, una superficie de fractura lisa y brillante que surge como consecuencia de la propagación de la grieta a través de las *craze*. Por lo que respecta a los nanocompuestos, las Figs. 11B, 12B y 13B muestran una marcada rugosidad en sus superficies de fractura, como consecuencia de microdeformación plástica (*multiple crazing*) inducida por las nanopartículas.

Al analizar con más detalle las superficies de fractura de los nanocompuestos, se observa que la rugosidad del PS-HT (Fig. 11C) es consecuencia de una importante microplasticidad, que surgiría gracias a la combinación de una baja tensión de formación de *craze* y una débil resistencia de la interfase en este material. Así, parece estar interviniendo además del *multiple crazing* un mecanismo de nucleación de microvacíos por fallo de la interfase, con el consiguiente crecimiento posterior y coalescencia de los mismos acompañada de flujo plástico de las microsecciones de ligamiento.

Las observaciones sobre el SAN-HT parecen indicar la participación de los mismos micromecanismos de deformación plástica que en el PS-HT, si bien se observa una menor plasticidad (Fig. 12C). Aquí se identifica bien la presencia de microvacíos, pero con menor flujo plástico del polímero. Las causas de estas diferencias con relación al PS-HT serían una mayor resistencia a la deformación plástica del polímero SAN y de su interfase con las partículas. En este caso, el múltiple *crazing* provocado por la presencia de nanopartículas en el SAN ha resultado eficaz para reforzar su tenacidad a fractura.

Por su parte, la fractura del PMMA-HT transcurre con muy poca deformación plástica en su frente de avance, si se compara con los casos anteriores. En este nanocompuesto, la adhesión en la interfase es muy buena, y la grieta propaga de forma cohesiva por la matriz siguiendo un camino ligeramente más tortuoso que en el polímero puro.

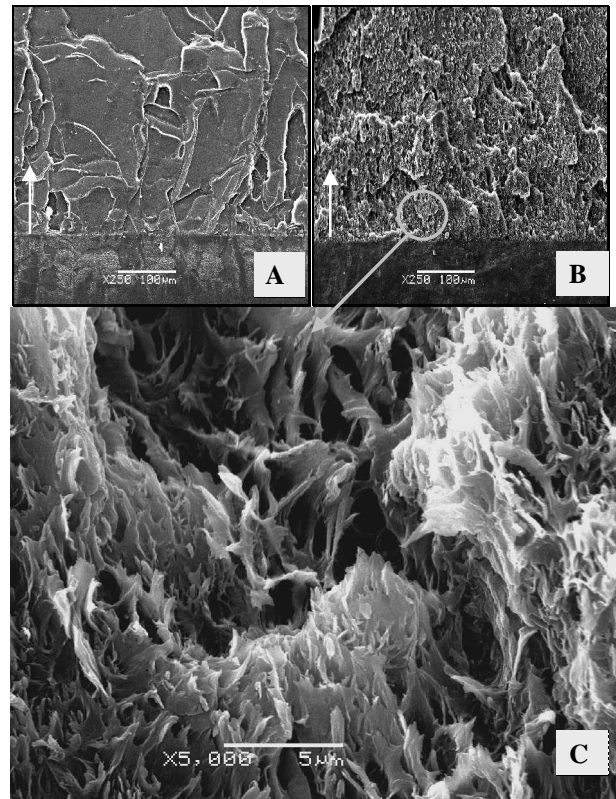


Fig. 11. Fractografías por SEM. A) y B) aspecto general (x250) del PS y PS-HT; C) detalle de la zona de inicio de propagación del PS-HT (x5000).

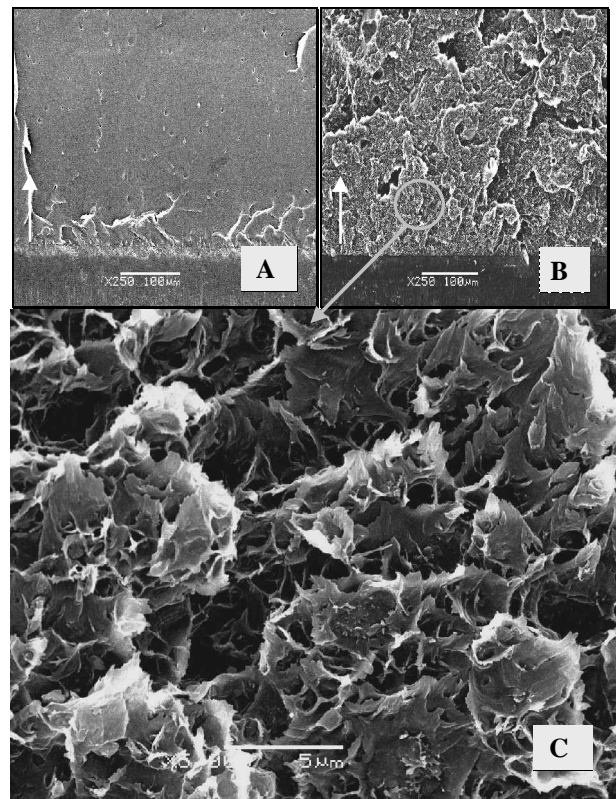


Fig. 12. Fractografías por SEM. A) y B) aspecto general (x250) del SAN y SAN-HT; C) detalle de la zona de inicio de propagación del SAN-HT (x5000).

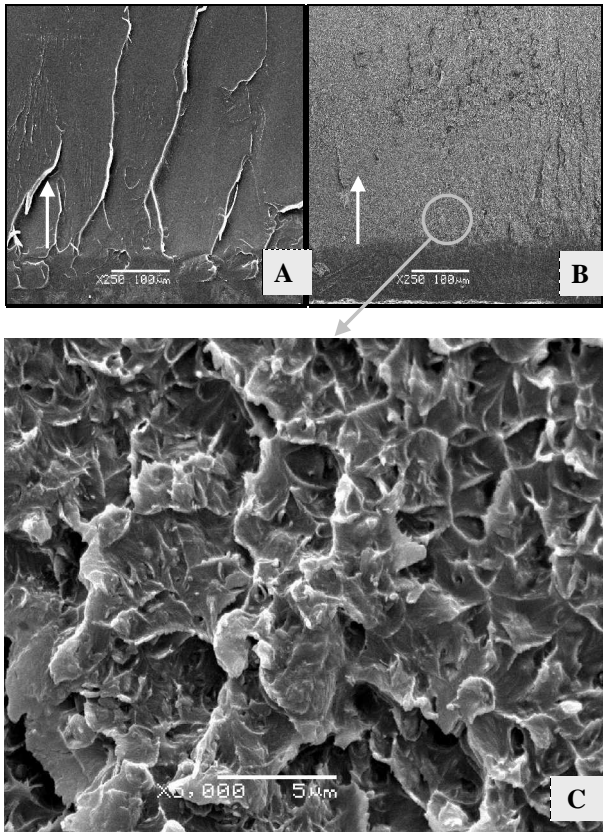


Fig. 13. Fractografías por SEM. A) y B) aspecto general (x250) del PMMA y PMMA-HT; C) detalle de la zona de inicio de propagación del PMMA-HT (x5000).

4. CONCLUSIONES

Se prepararon nanocompuestos de PS, SAN y PMMA con una fracción de nanopartículas laminares de LDH, mediante el método de mezcla en estado fundido.

La presencia del surfactante aniónico en el espaciado interlaminares de las partículas del LDH actuó como un plastificante para los polímeros de naturaleza estirénica, los cuales vieron reducido su módulo de elasticidad.

Además de un incremento en rigidez, la resistencia mecánica del nanocompuesto PMMA-HT ha resultado mayor que la del polímero puro, debido a una unión fuerte en la interfase.

Se determinaron los parámetros de la LEFM a partir de ensayos de flexión sobre probetas SENB. La adición de las nanopartículas en el polímero SAN trajo como consecuencia un incremento significativo de la tenacidad a fractura, explicable en base a un mecanismo múltiple de iniciación y freno de *craze*s promovido por las nanopartículas, junto con una buena compatibilidad a nivel de interfase. En el resto de materiales no se observaron diferencias significativas entre los parámetros de fractura de los nanocompuestos y de los polímeros.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación del proyecto MAT2004-01563.

REFERENCIAS

- [1] Shak, D., Maiti, P., Gunn, E., Schmidt, D.F., Jiang, D.D., Batt, C.A. y Giannelis, E.P., "Dramatic enhancements in toughness of polyvinylidene fluoride nanocomposites via nanoclay-directed crystal structure and morphology", *Advanced Materials*, 16, núm. 14, pág. 1173-1177, 2004.
- [2] Pergher, S.B., Corma, A. y Fornes, V., "Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades", *Química Nova*, vol. 22 núm. 5, São Paulo, Scielo Brazil., 1999.
- [3] Rives, V., "Layered Double Hydroxides present and future", Nova Science Publishers, Inc.; New York; 2001.
- [4] Pinnavia, T.J. y Beall, G.W., "Polymer-clay nanocomposites". John Wiley & Sons Ltd., 2000.
- [5] Kramer, E.J., Berger, L.L., "Fundamental process of craze growth and fracture", *Adv. Polym. Sci.*, núm. 92, pág. 1-68, 1990.
- [6] Martínez, A.B., Maspocho, M.L y Diaz, M.R, "La fractura del poliestireno: Parte I. Comportamiento a bajas velocidades de sollicitación", *Revista de Plásticos Modernos*, núm. 459, pág. 237-245, 1994.
- [7] ISO/DIS 13586-1. Plastics. Determination of fracture toughness (Gc and Kc). Part 1: Linear elastic fracture mechanics (LEFM) approach.