

EVALUACIÓN DEL USO DE UN ADITIVO ANTIRAYADO EN POLÍMEROS DE APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DE MOTOS

Micaela Zubiria

Proyecto final presentado para optar al grado de
Ingeniero en Materiales

zubiria.mn@gmail.com

Directora: Dra. Valeria Pettarin

Co-directora: Dra. Caren Rosales



I N T E R M A

Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Mar del Plata
Departamento de Ingeniería en Materiales

Mayo 2025
Mar del Plata



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



EVALUACIÓN DEL USO DE UN ADITIVO ANTIRAYADO EN POLÍMEROS DE APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DE MOTOS

Micaela Zubiria

Proyecto final presentado para optar al grado de
Ingeniero en Materiales
zubiria.mn@gmail.com

Directora: Dra. Valeria Pettarin
Co-directora: Dra. Caren Rosales



I N T E R M A

Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Mar del Plata
Departamento de Ingeniería en Materiales

Mayo 2025
Mar del Plata

RESUMEN

La industria de motos experimentó un crecimiento sostenido en las últimas décadas, impulsado por la demanda de medios de transporte accesibles, prácticos y eficientes, especialmente en entornos urbanos con alta densidad de población. Este contexto favoreció el uso creciente de polímeros en la fabricación de autopartes, en reemplazo de materiales metálicos, debido a su bajo peso, versatilidad, costo reducido y facilidad de procesamiento. Además, permiten reducir el consumo de combustible y las emisiones contaminantes. Estas características posicionan a los polímeros como una opción estratégica para responder a las exigencias técnicas y económicas del sector.

En este marco, los polímeros adquieren un rol cada vez más protagónico, y preservar su integridad superficial se vuelve esencial. El uso extendido de materiales donde el atractivo visual a largo plazo es fundamental, ha generado que la deformación por rayado se convierta en un tema de especial interés dentro del campo de la ciencia de materiales y la mecánica. Actualmente, la resistencia al rayado se considera un parámetro crítico para conservar la estética y prolongar la vida útil de los componentes visibles. Frente a esta demanda, la incorporación de aditivos en matrices poliméricas, se presenta como una estrategia eficiente para modificar y mejorar sus propiedades.

La hipótesis principal de este proyecto final plantea que la incorporación de un aditivo antirayado en matrices poliméricas utilizadas en la industria de motos, como el acrilonitrilo butadieno estireno o ABS, y el polipropileno o PP, permite mejorar la resistencia superficial de los materiales. Sin embargo, es conocido que el agregado de aditivos puede modificar el desempeño mecánico de los polímeros.

En este trabajo, el material en forma de pellets, suministrado por la empresa AMPACET, fue moldeado por compresión para la obtención de placas. A partir de ellas, se fabricaron probetas destinadas a la caracterización termo-química mediante un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). En cuanto al comportamiento superficial, se hicieron ensayos de nanorayado, nanoindentación y pin on disk. Posteriormente, se realizó una caracterización mecánica mediante ensayos de tracción, fractura e impacto, con el objetivo de analizar las variaciones generadas por la presencia del aditivo antirayado.

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	5
1.1. Importancia del tema y problemática actual.....	6
1.2. Polímeros: eficiencia y versatilidad en la industria automotriz.....	6
1.3. Polímeros en la industria automotriz.....	7
1.4. Deformación por rayado: definición y factores en polímeros.....	9
1.5. Estrategias para mejorar la resistencia al rayado: uso de aditivos poliméricos.....	10
1.6. Aditivos basados en SAN.....	11
1.7. Objetivos.....	12
1.7.1. Objetivos específicos.....	12
2. MATERIALES Y CARACTERIZACIÓN TERMO-QUÍMICA.....	13
2.1. Materiales.....	14
2.1.1. Conformación de las placas poliméricas.....	15
2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	16
2.2.1. Procedimiento experimental.....	17
2.2.2. Resultados y discusión.....	18
2.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	21
2.3.1. Procedimiento experimental.....	22
2.3.2. Resultados y discusión.....	22
2.4. Conclusiones parciales.....	26
3. COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO.....	28
3.1. Conceptos y definiciones de tribología.....	29
3.1.1. Mecanismos de desgaste.....	29
3.1.2. Desgaste por abrasión.....	30
3.1.2.1. Relación de dureza entre materiales.....	33
3.2. Caracterización en nanoescala.....	33
3.2.1. Nanorayado.....	33
3.2.1.1. Procedimiento experimental.....	34
3.2.1.2. Resultados y discusión.....	35
3.3. Caracterización en macroescala.....	40
3.3.1. Ensayo de abrasión con pin on disk.....	40
3.3.1.1. Procedimiento experimental.....	41
3.3.1.2. Resultados y discusión.....	44
3.4. Conclusiones parciales.....	48
4. COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y A FRACTURA.....	49

4.1. Caracterización en nanoescala.....	50
4.1.1. Nanoindentación.....	50
4.1.1.1. Procedimiento experimental.....	53
4.1.1.2. Resultados y discusión.....	54
4.2. Caracterización en macroescala.....	56
4.2.1. Tracción uniaxial.....	56
4.2.1.1. Procedimiento experimental.....	57
4.2.1.2. Resultados y discusión.....	59
4.2.2. Comportamiento a fractura.....	61
4.2.2.1. Procedimiento experimental.....	63
4.2.2.2. Trabajo Esencial de Fractura (EWF).....	65
4.2.2.3. Resultados y discusión.....	68
4.2.3. Impacto biaxial.....	72
4.2.3.1. Procedimiento experimental.....	73
4.2.3.2. Resultados y discusión.....	75
4.3. Conclusiones parciales.....	78
5. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJOS A FUTURO.....	79
5.1. Conclusiones generales.....	80
5.2. Trabajos a futuro.....	81
REFERENCIAS.....	83

Capítulo 1

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Se presenta información referida al crecimiento sostenido de la industria de motos y la tendencia actual hacia el reemplazo de materiales metálicos por polímeros. Se introduce la problemática asociada al rayado superficial en componentes visibles, una cuestión relevante por su impacto estético y funcional. Finalmente, se establecen los objetivos del trabajo, orientados a evaluar la incorporación de un aditivo antirayado como estrategia para mejorar el desempeño de materiales poliméricos utilizados en este sector.

1.1. Importancia del tema y problemática actual

La industria automotriz es una de las más antiguas y multidisciplinarias, genera empleo para millones de personas y tiene un impacto significativo en la economía global. De hecho, en ocasiones se la considera un indicador del crecimiento económico (Srivastava & Srivastava, 2013). En particular, el sector de las motos experimentó un crecimiento sostenido en las últimas décadas, impulsado por factores socioeconómicos como la urbanización acelerada, el aumento del poder adquisitivo en países en desarrollo y la necesidad de soluciones de movilidad eficientes y accesibles. En regiones densamente pobladas, las motos se consolidaron como una alternativa práctica frente a la congestión de vehículos, lo que favoreció tanto su producción como su consumo.

En un entorno altamente competitivo, las empresas buscan constantemente innovaciones que les permitan mejorar su desempeño (Yang et al., 2024) y alcanzar un equilibrio adecuado entre costos y calidad. Estas exigencias impactan en los materiales utilizados para la fabricación de vehículos.

En este contexto, la incorporación de un aditivo en polímeros ampliamente utilizados en la industria de motos representa una estrategia clave en el diseño y desarrollo de nuevos materiales. Particularmente, la resistencia al rayado se vuelve un parámetro crítico para asegurar la calidad superficial de componentes visibles, lo cual influye tanto en la percepción del producto como en su vida útil. Así, el estudio de la modificación de polímeros mediante la adición de un aditivo se plantea como un desafío fundamental para responder a los requerimientos actuales del sector.

1.2. Polímeros: eficiencia y versatilidad en la industria automotriz

Con el transcurso del tiempo, la industria automotriz ha experimentado una transformación significativa en cuanto a los materiales utilizados, con una tendencia creciente hacia la sustitución de componentes metálicos por poliméricos (Srivastava & Srivastava, 2013). Esta transición responde a la necesidad de mejorar la eficiencia del consumo de combustible y reducir las emisiones contaminantes, siendo los polímeros

significativamente más ligeros que los metales tradicionales. Por ejemplo, desde 1990 se ha observado una disminución del 9 % en el uso de hierro y acero en el peso bruto promedio de los vehículos. En 1990, el 70 % del peso promedio de un vehículo correspondía a hierro y acero; esta proporción se redujo al 65 % en el año 2000 y descendió al 61 % en 2011 (Srivastava & Srivastava, 2013). Actualmente, los polímeros representan aproximadamente un tercio de las piezas de un vehículo y cumplen adecuadamente con los requisitos automotrices tradicionales: altas propiedades mecánicas específicas, resistencia al impacto, térmica y química, capacidades de personalización, fácil conformabilidad, costo relativamente bajo y reciclabilidad (Krawczak, 2021). Estas características los convierten en una opción atractiva para cumplir con los altos requerimientos que demanda el sector (Srivastava & Srivastava, 2013).

1.3. Polímeros en la industria automotriz

Los principales polímeros empleados en vehículos livianos incluyen aproximadamente: 31.5 % de polipropileno (PP), 20.3 % de poliuretanos (PU), 16.1 % de nailon, 10.5 % de policloruro de vinilo (PVC), 8.4 % de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), 7 % de resinas de policarbonato (PC) y 6.3 % de resinas de polietileno (PE) (Srivastava & Srivastava, 2013).

El ABS es un terpolímero compuesto por acrilonitrilo, butadieno y estireno, y su fórmula química se presenta en la Figura 1-1. Su estructura se caracteriza por la presencia de partículas de caucho de butadieno (PB) en una fase continua de poli(acrilonitrilo-estireno) (SAN). En esta matriz, el estireno proporciona rigidez y facilidad de procesamiento; el acrilonitrilo aporta resistencia química, rigidez y estabilidad térmica; mientras que el butadieno (PB) mejora la tenacidad y la resistencia al impacto (Liao et al., 2018). Se trata de un polímero termoplástico amorfo muy utilizado, con una amplia variedad de propiedades y aplicaciones (Pirizadeh et al., 2014). Entre sus propiedades mecánicas más relevantes se destacan su resistencia al impacto y tenacidad. Además, es un material rígido, con buena resistencia al desgaste y con buena estabilidad dimensional en un amplio rango de temperaturas (Radu Emil Maries G. & Chira, 2012).

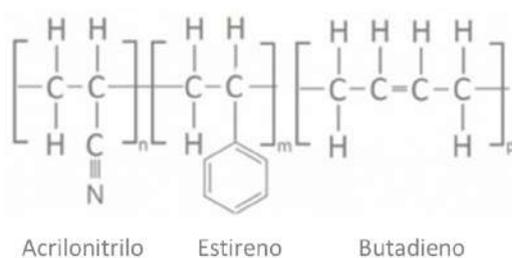


Figura 1-1. Fórmula química del ABS y los monómeros que lo componen.

El PP es un termoplástico semicristalino (Ovsik et al., 2024) cuya estructura química es relativamente simple. Sus moléculas están formadas por una cadena principal de átomos de carbono, de la cual penden átomos de hidrógeno y grupos metilo (-CH₃) en disposición alternada (Rosales, 2020). Su fórmula química se muestra en la Figura 1-2. Este polímero ha despertado un creciente interés en las últimas décadas debido a sus destacadas propiedades, facilidad de procesamiento, reciclabilidad y bajo costo (Moghbelli et al., 2008; Liao et al., 2018). Posee una elevada resistencia a la flexión (Srivastava & Srivastava, 2013), buena rigidez, un módulo elástico aceptable y alta resistencia al envejecimiento (Jmal et al., 2018). Sin embargo, el PP presenta una serie de limitaciones, entre las que se destacan una significativa contracción durante el moldeo, baja resistencia al impacto con entalla a bajas temperaturas y, en particular, baja resistencia a la propagación de grietas, a pesar de su elevada resistencia a la iniciación de las mismas (Liao et al., 2018). Adicionalmente, el PP es susceptible a daños superficiales visibles por rayado, debido al blanqueamiento inducido por tensión, que se atribuye a mecanismos de fractura como el crazing, la formación de huecos y el agrietamiento. La aparición de microfracturas modifica la reflexión de la luz en la superficie, provocando un daño visible a ojo desnudo (Chivatanasoontorn et al., 2012).

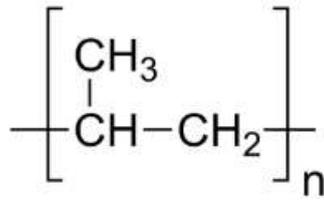


Figura 1-2. Fórmula química PP.

El uso creciente de los polímeros en diversas aplicaciones, donde el atractivo visual a largo plazo es fundamental, convirtió a la deformación por rayado de las superficies poliméricas en un área de investigación relevante dentro del campo de la ciencia de materiales y la mecánica (Wong et al., 2004).

1.4. Deformación por rayado: definición y factores en polímeros

De acuerdo a la norma ASTM G40, el desgaste por abrasión, se debe a la acción de partículas o protuberancias duras que son forzadas contra una superficie sólida, y se mueven a través de ella dejando una raya y removiendo material. Ejemplos de daño por rayado en piezas de polímero de motos se observan en la Figura 1-3. Existen numerosos factores que influyen en el comportamiento de los polímeros frente al rayado, principalmente su dureza, pero también la carga de rayado, el coeficiente de fricción entre los materiales en contacto, la geometría y el número de indentadores, etc.

La profundidad del rayado depende especialmente de la dureza del material, pero cuando no es posible aumentarla, la tecnología ofrece como opción el refuerzo mediante la incorporación de rellenos o aditivos (Wong et al., 2004), siendo esto el objeto de estudio en este proyecto final de carrera.

Además, los modos de fractura típicos de los polímeros, es decir, fluencia por corte, crazing y microfisuración, pueden hacer que el daño superficial por rayado sea más evidente, lo que resulta altamente indeseable (Browning et al., 2006).

Por lo anterior, los polímeros son particularmente susceptibles al daño y deformación superficial visible (Friedrich et al., 2011), debido a su naturaleza de superficie de baja dureza

(Moghbelli et al., 2008) y, además, porque son usualmente rayados por materiales o partículas de muy alta dureza.



Figura 1-3. Ejemplos de daños por rayado en motos.

1.5. Estrategias para mejorar la resistencia al rayado: uso de aditivos poliméricos

La modificación de polímeros existentes, es una estrategia económicamente más viable, que el desarrollo de nuevos monómeros para la obtención de nuevos tipos de polímeros (Sánchez-Valdes et al., 2013). En este contexto, la mezcla de polímeros o la incorporación de aditivos, representa una técnica eficiente para desarrollar materiales con propiedades novedosas o selectivamente mejoradas, adaptadas a los requerimientos específicos de cada aplicación (Mehra et al., 2025).

Según la definición proporcionada por la Comunidad Europea, un aditivo es “una sustancia incorporada en los plásticos para lograr un efecto técnico en el producto terminado, y que se considera una parte esencial del artículo final.” Los aditivos utilizados en formulaciones poliméricas se presentan comúnmente en estado sólido (polvos, escamas, gránulos, esferas, emulsiones) o, con menor frecuencia, en estado líquido. La forma final del aditivo está influenciada por el método de producción empleado, como extrusión, pelletizado, molienda, atomización o escamado (Marturano et al., 2017).

En este sentido, la mezcla entre un polímero puro y un aditivo permite modificar las propiedades de la macromolécula, con el fin de mejorar tanto su procesabilidad como su desempeño final (Marturano et al., 2017; Mehra et al., 2025). Este enfoque ha sido aplicado en diversas investigaciones orientadas a optimizar propiedades específicas, como la resistencia al rayado (Hatwalne & Joshi, 2013).

Uno de los principales desafíos que enfrentan los aditivos es garantizar una alta homogeneidad y dispersión, para lograr una adecuada resistencia mecánica y ausencia de segregación en la matriz polimérica (Marturano et al., 2017). Este comportamiento está estrechamente influenciado por la compatibilidad entre los componentes de la mezcla (Sánchez-Valdes et al., 2013).

Los aditivos poliméricos pueden estar constituidos por mezclas físicas o compuestos de diferentes polímeros, en función de la propiedad que se desea optimizar y de la aplicación final del material. La selección adecuada de los componentes y su compatibilidad resulta crucial para garantizar el desempeño esperado, ya sea en términos de resistencia mecánica, estabilidad térmica, comportamiento superficial u otras propiedades específicas. En este contexto, uno de los polímeros ampliamente utilizados para el diseño de aditivos funcionales es el poli(acrilonitrilo-estireno) (SAN).

1.6. Aditivos basados en SAN

El poli(acrilonitrilo-estireno) (SAN) es un copolímero compuesto por unidades de estireno y acrilonitrilo. Esta combinación específica da lugar a un material con propiedades complementarias: el estireno aporta rigidez y facilidad de procesamiento, mientras que el acrilonitrilo confiere resistencia química, rigidez y estabilidad térmica (Liao et al., 2018). Gracias a estas propiedades, el SAN se emplea ampliamente en sectores como la industria automotriz y la fabricación de artículos para el hogar. Sin embargo, su baja tenacidad representa una limitación significativa para aplicaciones que requieren mayor resistencia al impacto (Monfared et al., 2024). Su fórmula química se muestra en la Figura 1-3.

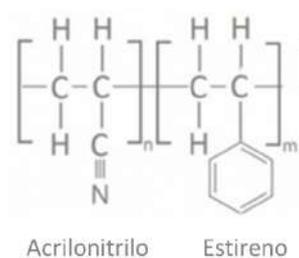


Figura 1-3. Fórmula química SAN.

1.7. Objetivos

En base a lo anteriormente mencionado, el objetivo principal de este proyecto final es evaluar la incorporación de un aditivo antirayado basado en SAN, en dos polímeros ampliamente utilizados en la industria de motos, el acrilonitrilo butadieno estireno o ABS, y el polipropileno o PP, y su efectividad tanto en la resistencia al rayado como en las propiedades mecánicas.

1.7.1. Objetivos específicos

Para alcanzar este objetivo se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Obtener placas de polipropileno (PP) y acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), puros y con aditivo.
- Caracterizar la resistencia al desgaste de los materiales mencionados, con el objetivo de evaluar el efecto de la adición de un aditivo.
- Analizar las propiedades mecánicas en condiciones cuasiestáticas y dinámicas de los polímeros puros y modificados con aditivo.
- Realizar caracterizaciones termo-químicas para todas las muestras poliméricas.
- Estudiar la influencia de la incorporación del mismo aditivo a dos polímeros de distinta naturaleza.

Capítulo 2

2. MATERIALES Y CARACTERIZACIÓN TERMO-QUÍMICA

En este capítulo se presentan, en primer lugar, los materiales poliméricos empleados en el trabajo y sus principales características. Luego, se describe el procedimiento seguido para la obtención de las placas mediante moldeo por compresión, a partir de los pellets comerciales. Finalmente, se detallan las técnicas de caracterización termo-químicas utilizadas, como calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), con el fin de evaluar posibles modificaciones estructurales en los materiales inducidas por la presencia del aditivo.

2.1. Materiales

En este proyecto se utilizaron acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) Terluran GP-22, polipropileno (PP) Cuyolen 3240 SC, y un aditivo antirayado (MB) ScratchShield ABS 6000047-E producido por AMPACET (Buenos Aires, Argentina). En Tabla 2-1, se detallan las proporciones de los componentes que conforman los cuatro materiales analizados, mientras que en la Tabla 2-2, se presentan las principales propiedades de catálogo de los polímeros puros.

<i>Material</i>	<i>ABS (wt %)</i>	<i>PP (wt %)</i>	<i>MB (wt %)</i>
ABS	100	-	-
ABS+MB	90	-	10
PP	-	100	-
PP+MB	-	90	10

Tabla 2-1. Composición de los materiales estudiados.

<i>Material</i>	<i>MFI (g/10 min)</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>
ABS	19.76 (ISO 1133)	1.04
PP	26 (ISO 1133)	0.90

Tabla 2-2. Propiedades de catálogo de los polímeros puros que componen las muestras.

Las principales características del ABS utilizado son su alta resistencia al impacto, un acabado superficial de alta calidad, así como su notable resistencia mecánica y rigidez.

El PP, por su parte, es un copolímero random, que ofrece una alta fluidez, que facilita la inyección de piezas técnicamente complejas y con paredes delgadas.

El aditivo MB es una solución antirayado no migratoria, formulada para una amplia gama de aplicaciones de uso final, como piezas de automóviles o motos. Su formulación incluye una resina portadora de SAN, que facilita su compatibilidad con polímeros específicos. Se incorpora durante el proceso de extrusión para suavizar la superficie del moldeado por inyección. De esta manera, se reducen los defectos asociados a la abrasión, rayones y otras marcas durante toda la vida útil del producto.

2.1.1. Conformación de las placas poliméricas

Las placas de las diferentes muestras poliméricas se confeccionaron mediante moldeo por compresión en una prensa hidráulica marca E.M.S. (Laboratorio de Procesamiento de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina) (Figura 2-1). Se seleccionó un programa de temperatura y presión diseñado para obtener piezas homogéneas con un acabado superficial de alta calidad. Para asegurar estas condiciones, se utilizaron placas de teflón, que se colocaron fuera del marco metálico y entre las placas metálicas de la prensa.



Figura 2-1. Prensa utilizada para moldeo por compresión.

El procedimiento comenzó con el calentamiento del molde hasta alcanzar los 210 °C. A continuación, se colocó el material, previamente pesado, en el molde de la prensa y se lo mantuvo a esa temperatura sin aplicar presión durante 15 minutos, con el fin de calentar los pellets y minimizar la generación de tensiones térmicas. Luego, se aplicó una presión de 7 kg/cm² durante 10 minutos para eliminar el aire residual. Posteriormente, se incrementó la presión a 50 kg/cm² por un período adicional de 10 minutos. Finalizado este proceso, se apagó la prensa y se dejó enfriar mediante una corriente de agua forzada dentro del equipo hasta que las placas alcanzaron los 50 °C. Aunque esta última etapa fue prolongada, resultó fundamental para minimizar la aparición de tensiones térmicas residuales y consecuentes alabeos.

Finalmente, se obtuvieron placas de 160 mm x 210 mm de sección y 1 mm de espesor (Figura 2-2), que posteriormente se mecanizaron para ser utilizadas en los ensayos tribológicos, mecánicos y de fractura.



Figura 2-2. Placa moldeada.

2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica termoanalítica que permite cuantificar la cantidad de calor que una sustancia absorbe o libera cuando se mantiene a una temperatura determinada durante un periodo de tiempo definido, o cuando se calienta o enfría a una velocidad constante dentro de un rango específico de temperaturas. En este proceso, se

registran las variaciones de energía que experimenta la muestra, en comparación con un material de referencia inerte, cuando se le aplica un programa de temperatura. Este método se utiliza para medir los cambios de entalpía debidos a modificaciones en las propiedades físicas y químicas de un material en función de la temperatura o el tiempo. De esta manera, permite identificar y caracterizar materiales (Sri & Shailaja, 2021).

2.2.1. Procedimiento experimental

El DSC se empleó para analizar diversas propiedades térmicas de las muestras, como las temperaturas de cristalización (T_c), de fusión (T_m) y de transición vítrea (T_g), la entalpía de fusión (ΔH_m), así como su grado de cristalinidad (X_c), el que se calculó a partir de la Ecuación 2.1, que considera las áreas de los picos de fusión de cada polímero:

$$X_c (\%)_i = \frac{\Delta H_{m,i}}{\Delta H_{0m,i} \Phi_i} \times 100 \% \quad [\text{Ecuación 2.1}]$$

donde el subíndice i indica cada componente de la mezcla, Φ es la fracción másica del componente en la mezcla, ΔH_m es la entalpía aparente de fusión de cada fase en la mezcla y ΔH_m^0 es el calor de fusión de equilibrio asociado a un cristal perfecto (100 % cristalino). Este valor se tomó de bibliografía: 207 J/g para el copolímero random de polipropileno 100 % cristalino (Sahin & Yayla, 2005).

Para realizar la caracterización se utilizó un DSC *Perkin Pyris 1* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina) (Figura 2-3). Este equipo opera con una atmósfera inerte de nitrógeno a un caudal de 20 mL/min. Se colocaron entre 4 mg y 5 mg de las distintas muestras en crisoles de aluminio.



Figura 2-3. DSC Perkin Pyris 1.

El programa de temperatura aplicado para el análisis de DSC fue el mismo para todos los materiales bajo estudio y consistió en tres etapas: un primer calentamiento desde 50 °C hasta 200 °C a una velocidad de 10 °C/min, donde se mantuvo la temperatura máxima constante durante 5 minutos para eliminar por completo la historia térmica del material. Luego, se realizó un enfriamiento hasta 40 °C, a 10 °C/min.

A partir del primer calentamiento, se determinaron los valores de temperatura transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y grado de cristalinidad (X_c) de cada material, considerando las modificaciones estructurales ocurridas durante su procesamiento.

2.2.2. Resultados y discusión

La Figura 2-4 muestra las curvas de flujo de calor en función de la temperatura, obtenidas mediante análisis DSC para ABS puro y modificado (ABS+MB). A partir de estas curvas, se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g), listadas en la Tabla 2-3.

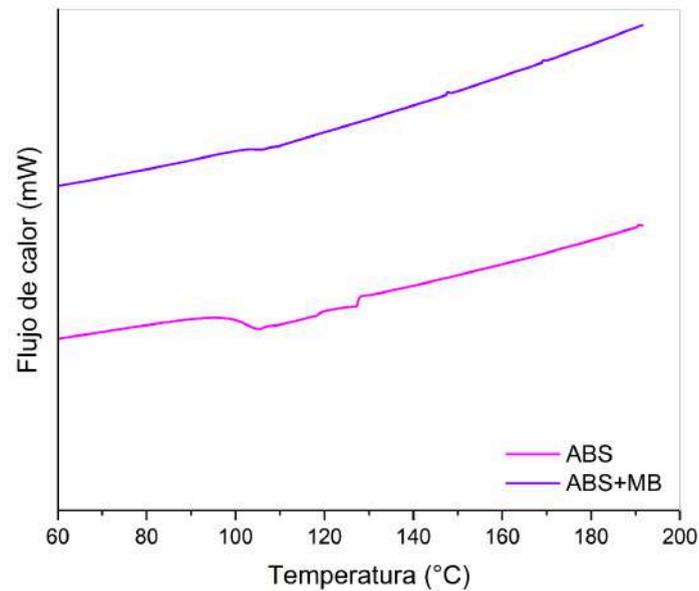


Figura 2-4. Termograma correspondiente al primer calentamiento para las muestras de ABS puro y con aditivo.

Material	T_g (°C)
ABS	99 ± 3
ABS+MB	99 ± 4

Tabla 2-3. Parámetros obtenidos del análisis DSC para las muestras de ABS puro y con aditivo.

Se observa que la T_g de la muestra de ABS puro se encuentra dentro del rango reportado en la bibliografía (Li et al., 2020). En la Figura 2-4, el termograma de la muestra ABS+MB presenta una única temperatura de transición vítrea. De acuerdo con Sanchez-Valdés et al. (2013), este comportamiento sugiere la miscibilidad de la mezcla polimérica. Además, no se observa una variación significativa en este parámetro.

La Figura 2-5 presenta las curvas de flujo de calor en función de la temperatura, obtenidas mediante análisis DSC para el PP puro y su versión modificada (PP+MB). A partir de estas curvas, se determinaron la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de

cristalización (T_c). Además, se evaluó el grado de cristalinidad (X_c) mediante la Ecuación 2.1 (detallada en la sección 2.2.1 del *Capítulo 2*). Los valores correspondientes se detallan en la Tabla 2-4.

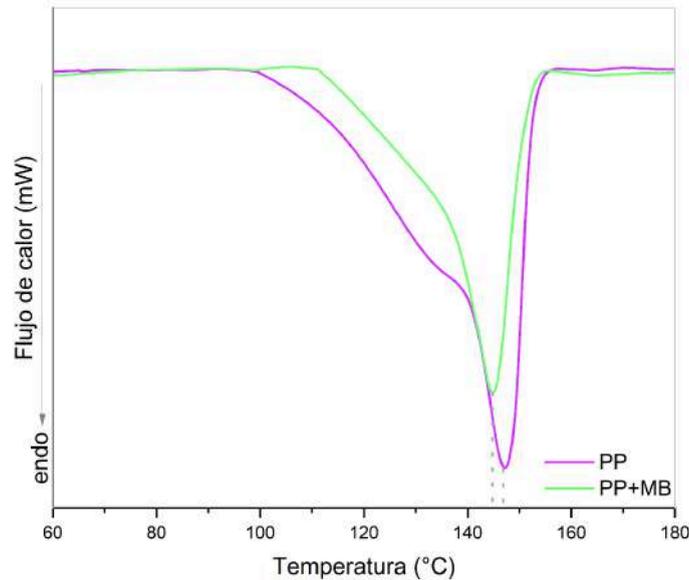


Figura 2-5. Termograma correspondiente al primer calentamiento para las muestras de PP puro y con aditivo.

Los termogramas correspondientes a la muestra de PP puro y su versión modificada presentan un pico endotérmico asociado a la fusión de la fase cristalina del PP. Las temperaturas de fusión, determinadas en el mínimo de cada endoterma, fueron 148 °C y 144 °C, respectivamente. Se observa que la incorporación del aditivo basado en SAN genera un desplazamiento de la temperatura de fusión del PP hacia valores inferiores, lo que sugiere que su presencia interfiere en el proceso de cristalización. Liao et al. (2018) reportaron que en mezclas de PP/SAN con diferentes proporciones de SAN, la temperatura de fusión endotérmica se redujo respecto a la del PP puro. Como consecuencia, la muestra modificada presenta cristales de menor tamaño (espesor), lo que adelanta el inicio de la fusión y disminuye la temperatura de fusión de la mezcla. Un comportamiento similar fue reportado en mezclas de LDPE y PP, donde la presencia de PP obstaculizaba la cristalización de LDPE (Rosales, 2020). Según Jabarin et al. (2016), en mezclas poliméricas inmiscibles con una

matriz cristalizable y una fase dispersa amorfa, el valor de la temperatura de fusión de la matriz se mantiene prácticamente constante, ya que las gotas de la fase amorfa permanecen separadas y dispersas dentro de la matriz cristalina. Sin embargo, puede existir una ligera disminución del punto de fusión si existe cierta interacción entre ambas fases (Jabarin et al., 2016).

A partir de la Tabla 2-4, se aprecia que la incorporación de MB reduce el grado de cristalinidad de la mezcla en comparación con el PP puro. Este efecto puede atribuirse a una disminución en la fracción de fase cristalizable de PP dentro de la mezcla, dado que este componente es parcialmente reemplazado por el aditivo basado en SAN, que es un polímero amorfo, y podría estar perturbando el ordenamiento de los cristales de PP durante el enfriamiento. Estudios previos han reportado un comportamiento similar en mezclas de SAN/PP con el copolímero tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS) como compatibilizante (Mehrabi Mazidi et al., 2016).

<i>Material</i>	<i>T_m (°C)</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>X_c (%)</i>
PP	147.6 ± 0.7	112 ± 1	30.9 ± 1.8
PP+MB	144.4 ± 0.1	108 ± 0.2	26 ± 1.6

Tabla 2-4. Parámetros obtenidos del análisis DSC para las muestras de PP puro y con aditivo.

2.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) es una técnica analítica que permite identificar compuestos y estudiar sus estructuras moleculares mediante la medición de la absorción de radiación infrarroja. A diferencia de los métodos dispersivos tradicionales, FTIR utiliza un interferómetro para codificar simultáneamente todas las frecuencias del espectro IR en una señal única llamada interferograma. Este se decodifica a través de una transformada de Fourier para generar un espectro, que es un gráfico de intensidad en función de la frecuencia. El espectro obtenido actúa como una “huella molecular” única de la muestra, ya que los enlaces químicos vibran a

frecuencias específicas, y absorben la radiación IR en las frecuencias que coinciden con sus modos de vibración (Dutta, 2017). Esta técnica permite identificar grupos funcionales específicos y analizar las interacciones intermoleculares entre los componentes de una mezcla (Bano et al., 2021).

La región infrarroja del espectro electromagnético, se divide generalmente en tres áreas más pequeñas: infrarrojo cercano, medio y lejano, denominadas según su relación con el espectro visible. El infrarrojo medio abarca aproximadamente entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} , se utiliza para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibratoria asociada. Una forma no destructiva de analizar muestras sólidas es mediante el método de espectroscopía de reflexión total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflection*). El sustrato a analizar se presiona en contacto íntimo con un prisma de material óptico denso, que es transparente sobre el rango de longitudes de onda IR a estudiar. El haz IR incide en la superficie del prisma, produciéndose una reflexión interna múltiple, y la superficie de la muestra absorbe parte de la radiación a frecuencias características.

2.3.1. Procedimiento experimental

Todos los materiales estudiados en este proyecto fueron caracterizados por espectroscopía FTIR-ATR mediante un espectrofotómetro FT-IR *Nicolet 6700 Thermo Scientific Instrument* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina). Los espectros se obtuvieron en el rango de 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} , con 32 barridos superpuestos, una resolución de 4 cm^{-1} y a temperatura ambiente (23 ± 2) °C.

2.3.2. Resultados y discusión

La Figura 2-6 presenta los espectros IR obtenidos para ABS en estado puro y su mezcla, mientras que los picos de absorción característicos se enumeran en orden secuencial junto con sus grupos funcionales asignados en la Tabla 2-5. Cabe mencionar que los espectros fueron normalizados respecto a la señal en 2231 cm^{-1} (Motyakin & Schlick, 2006), correspondiente al estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ del acrilonitrilo, que se consideró invariable frente a la incorporación del aditivo basado en SAN.

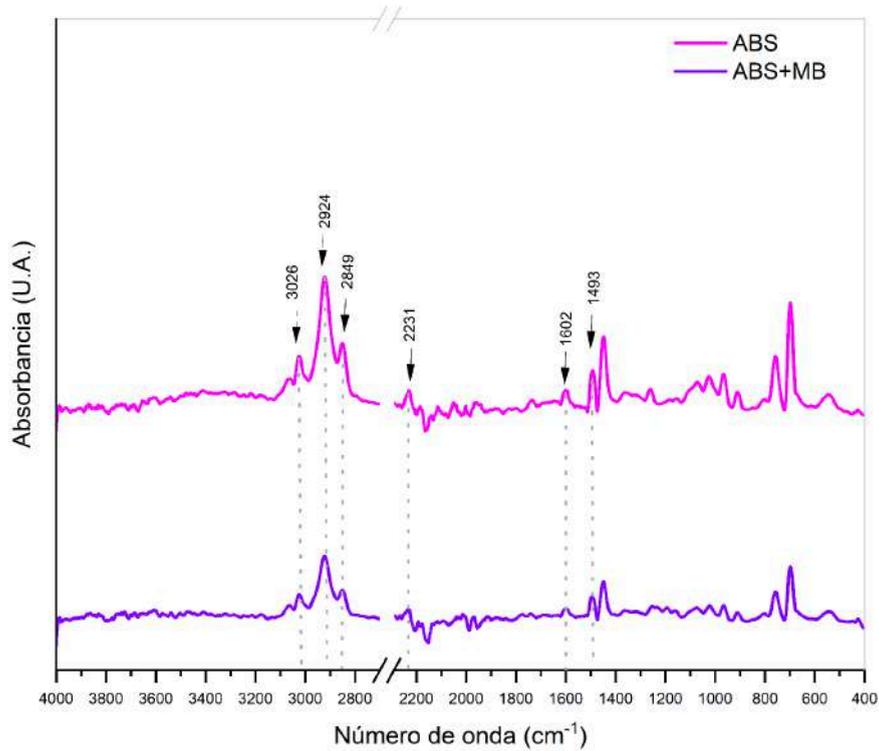


Figura 2-6. Espectros de FTIR para ABS puro y con aditivo.

Longitud de onda (cm^{-1})	Grupo asignado	Presencia
3030 - 2849	vibraciones de los enlaces C-H aromáticos y alifáticos	ABS, ABS+MB
2231	estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$	ABS, ABS+MB
1602	vibraciones del enlace $\text{C}=\text{C}$	ABS, ABS+MB
1493	estiramiento del anillo aromático	ABS, ABS+MB

Tabla 2-5. Asignación de grupos funcionales según el pico de absorción obtenido por FTIR para las muestras de ABS puro y con aditivo.

En el espectro de la muestra de ABS puro, se pueden observar las vibraciones de los enlaces C-H tanto aromáticos como alifáticos en el rango de 3030 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} . El pico

débil alrededor de 2231 cm^{-1} podría indicar el estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$. La vibración a 1602 cm^{-1} corresponde al enlace $\text{C}=\text{C}$ de la unidad de butadieno, mientras que la vibración de estiramiento del anillo aromático del estireno aparece aproximadamente a 1493 cm^{-1} (Ezzeddine et al., 2024; Bano et al., 2021).

En el espectro de la muestra de ABS modificada con MB se identifican claramente las regiones previamente mencionadas. Asimismo, se observaron variaciones en la intensidad de algunas bandas y la aparición de un nuevo pico alrededor de 1200 cm^{-1} , lo que sugiere la existencia de interacciones entre ambos polímeros con formación de nuevos enlaces. Un comportamiento similar fue reportado en los espectros de FTIR de una mezcla de policaprolactona y polimetilmetacrilato (PCL/PMMA), donde tales cambios se atribuyeron a una adecuada compatibilidad entre los componentes (Abdelrazek et al., 2016). Esto es relevante considerando que el SAN forma parte de la matriz del ABS, lo que podría facilitar la interacción entre ambos materiales (Liao et al., 2018).

La Figura 2-7 presenta los espectros IR obtenidos para PP en estado puro y su mezcla, mientras que los picos de absorción característicos se enumeran en orden secuencial junto con sus grupos funcionales asignados en la Tabla 2-6. En este caso los espectros fueron normalizados respecto a la señal en 2917 cm^{-1} (Morent et al., 2008), correspondiente al pico al estiramiento asimétrico CH_2 , que se consideró invariable a pesar de la incorporación del aditivo basado en SAN.

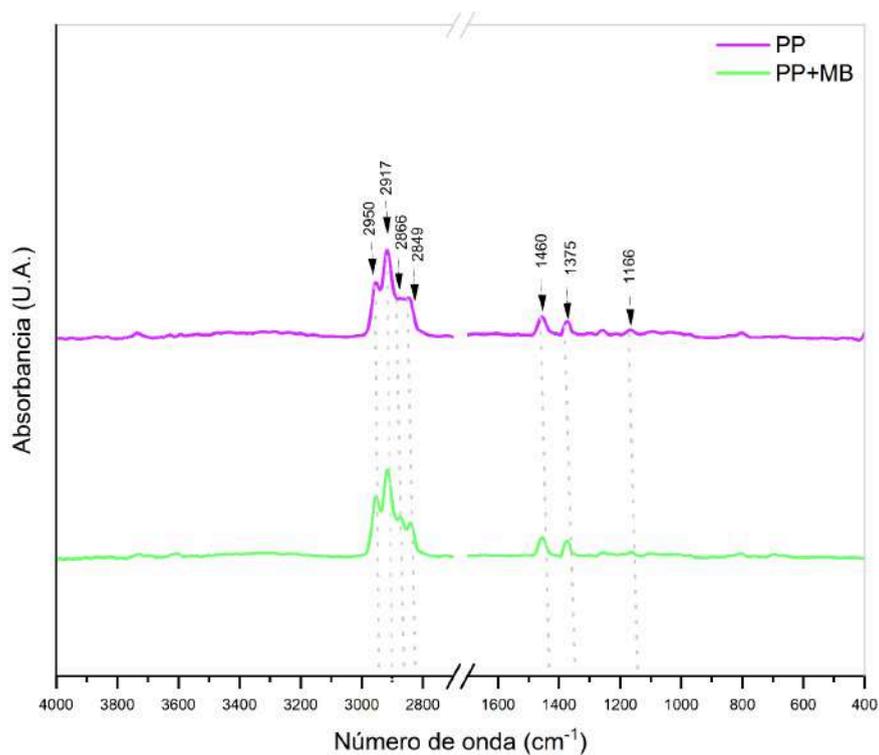


Figura 2-7. Espectros de FTIR para PP puro y con aditivo.

Longitud de onda (cm^{-1})	Grupo asignado	Presencia
2950	estiramiento asimétrico CH_3	PP, PP+MB
2917	estiramiento asimétrico CH_2	PP, PP+MB
2866	estiramiento simétrico CH_3	PP, PP+MB
2849	estiramiento simétrico CH_2	PP, PP+MB
1460	deformación asimétrica CH_3	PP, PP+MB
1375	deformación simétrica CH_3	PP, PP+MB
1166	estiramiento asimétrico C-C balanceo asimétrico CH_3	PP, PP+MB

Tabla 2-6. Asignación de grupos funcionales según el pico de absorción obtenido por FTIR para las muestras de PP puro y con aditivo.

A partir de la Figura 2-7 se puede apreciar que el espectro de PP puro presenta los picos característicos de la fase de PP. La región del espectro entre 3000 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} posee cuatro bandas características de este polímero. Las más relevantes para su identificación corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces C-H debido a la presencia de los grupos metilo (CH_3) en 2950 cm^{-1} y 2866 cm^{-1} . Además, las bandas de 2917 cm^{-1} y 2849 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces C-C. A menores números de onda, luego del quiebre del gráfico, se identifican tres picos adicionales: en 1460 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de deformación asimétrica y simétrica del grupo metilo (CH_3) del PP, respectivamente. Asimismo, la banda en 1166 cm^{-1} se puede atribuir al estiramiento asimétrico de los enlaces C-C y balanceo asimétrico del grupo CH_3 (Morent et al., 2008 ; Liao et al., 2018).

En el espectro de la mezcla PP/SAN, se identifican claramente las regiones de absorción anteriormente mencionadas. Por otro lado, no se observaron con claridad los picos alrededor de 2231 cm^{-1} y 3026 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ del acrilonitrilo y al estiramiento C-H del anillo bencénico en el estireno del SAN, respectivamente. Esta ausencia podría atribuirse a la baja proporción de SAN incorporada en la muestra, esto concuerda con lo reportado por Liao et al. (2018) en el espectro de FTIR de una mezcla de PP con bajo contenido de SAN. Asimismo, no se detectaron nuevas bandas de absorción en comparación con el espectro de PP puro, lo que sugiere posiblemente la ausencia de reacciones químicas entre ambos componentes y, por ende, una posible incompatibilidad entre ellos. Un comportamiento similar fue reportado en compuestos PP/SAN-TAPP (Liao et al., 2019).

2.4. Conclusiones parciales

A partir de los ensayos termoquímicos, se podría concluir que el ABS modificado presenta una única temperatura de transición vítrea, lo que sugiere una buena compatibilidad entre el ABS y el aditivo basado en SAN. Además, no se observó una modificación significativa en este valor. Por otro lado, el análisis de FTIR mostró que el

espectro del ABS modificado, además de presentar los mismos grupos funcionales presentes en el ABS puro, mostró una variación en la intensidad de ciertos picos y la aparición de una nueva banda en torno a los 1200 cm^{-1} , lo que indica la existencia de interacciones entre los componentes.

En el caso del PP, se observó una reducción en la temperatura de fusión y en el grado de cristalinidad al incorporar el aditivo, lo que se atribuyó a que el SAN interfiere en el proceso de cristalización del PP. La disminución del punto de fusión podría estar asociada además a la incompatibilidad entre los componentes. En cuanto al espectro FTIR del PP modificado, se detectaron las mismas bandas de absorción presentes en el PP puro, con ausencia de los picos característicos del SAN, lo que se asoció a la baja proporción de este componente, sin presencia de picos adicionales.

Capítulo 3

3. *COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO*

En este capítulo se analiza el comportamiento tribológico de los materiales estudiados mediante ensayos de nanorayado y pin on disk. Se describe el procedimiento de obtención de las probetas, junto con los fundamentos teóricos de cada técnica. Finalmente, se presentan y discuten los resultados obtenidos, enfocándose en la influencia del aditivo antirayado sobre el coeficiente de fricción y tasa de desgaste.

3.1. Conceptos y definiciones de tribología

La tribología, según la define la norma ASTM G40 (Standard Terminology Relating to Wear and Erosion), es la ciencia que estudia los fenómenos asociados a la interacción de superficies, tales como la fricción, el desgaste y la lubricación. Su alcance no se limita a las superficies en contacto y sus propiedades, sino que abarca también el entorno físico, químico, térmico y otros, cuyo conjunto se conoce como tribosistema.

La interacción de superficies en movimiento relativo generalmente está acompañada por algún tipo de daño o degradación, considerando como tal a cualquier cambio ocurrido en el material, con o sin pérdida de masa por desgaste inmediato, como la deformación plástica o la fisuración. La interacción entre superficies también promueve la fricción, que es un fenómeno que tiene lugar a escala microscópica, y que además produce el daño de las superficies, aunque en principio pueda ser imperceptible. En este contexto el rayado es una forma de daño relacionada con el desgaste por abrasión.

3.1.1. Mecanismos de desgaste

En el contexto de este proyecto final resulta de interés el daño de superficies producido por el desgaste, definido como un proceso de remoción gradual de material en las superficies de sólidos sometidos a contacto y deslizamiento (Zmitrowicz, 2006), como resultado de la acción conjunta de los elementos que conforman el tribosistema, Figura 3-1 (Zechel et al., 1995).

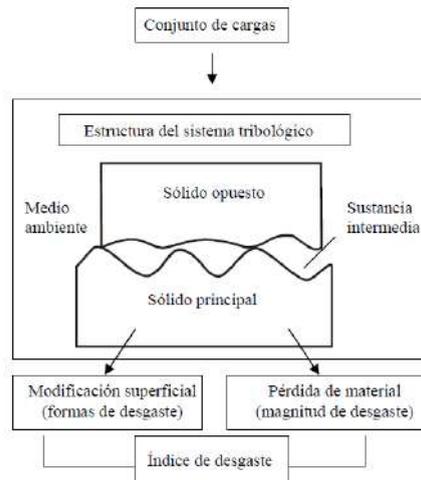


Figura 3-1. Esquema de un sistema tribológico: elementos que lo integran.

A escala microscópica, existen diversas formas o mecanismos mediante los cuales el material es removido de una superficie, entre los que se encuentran aquellos denominados básicos como, abrasión, adhesión, fatiga de contacto y tribocorrosión, cuyas características son distintas entre sí. Luego, existen otros mecanismos como, erosión, cavitación, fretting, entre otros, en los que el mecanismo de remoción comparte características con aquellos denominados básicos.

El principal interés de este proyecto final es evaluar la resistencia al rayado de ABS y PP puros, comparando su comportamiento con el de variantes con aditivo antirayado, ABS+MB y PP+MB, respectivamente, lo que constituye una forma de degradación que influye notablemente en el aspecto estético de piezas fabricadas con estos materiales. En términos tribológicos, la resistencia al rayado está emparentada con el desgaste por abrasión.

3.1.2. Desgaste por abrasión

De acuerdo con la norma ASTM G40, la abrasión es el resultado de la acción de partículas o protuberancias duras que son forzadas contra una superficie sólida, y se mueven a través de ella dejando un surco y removiendo material. Este fenómeno se clasifica en distintos modos según características generales como, situación, forma de manifestarse y el mecanismo de remoción de material.

Si se considera la situación, se encuentran los modos de abrasión por dos cuerpos y abrasión por tres cuerpos. Al considerar la forma de manifestarse, es común hablar de abrasión por baja presión, abrasión por alta presión y abrasión por *gouging*.

Cuando se considera el mecanismo de remoción de material, surgen los siguientes micro-mecanismos (Figura 3-2):

- Micro-surcado: el volumen de material correspondiente al surco es desplazado por deformación plástica hacia los bordes sin producir pérdida de material.
- Micro-fatiga: la remoción de material tiene lugar por solapamiento de surcos sucesivos, produciéndose micro-fatiga de las protuberancias formadas en los bordes de surcos previos.
- Micro-corte (ideal): se genera pérdida de material por la formación de virutas (partículas de desgaste, *chips* o *debris*), que poseen igual volumen que el surco.
- Micro-fisuración: ocurre en materiales frágiles, donde las tensiones concentradas, inducidas por las partículas abrasivas generan fisuras que, al propagarse, desprenden partículas cuyo volumen es mayor que el del surco.

Teniendo en cuenta las propiedades de los polímeros termoplásticos, los micro-mecanismos probables para su degradación superficial o rayado son el micro-surcado, la micro-fatiga y el micro-corte. Cualquiera de ellos no actúan en forma ideal o aislada, sino que suelen presentarse de forma combinada. En consecuencia, al rayar una superficie se produce un surco con remoción de material, pero también deformación plástica en forma de protuberancias a lo largo de los bordes del surco.

Esta característica de la abrasión resulta muy relevante, ya que, si bien es conocido que la dureza de un material influye significativamente en la resistencia a la abrasión, porque define la profundidad del surco, también lo es la capacidad de deformación, dado que determina cuánto material sufre deformación plástica en lugar de ser removido y generar pérdida de masa. Por lo tanto, la mayor resistencia a la abrasión surge de una combinación adecuada de dureza y capacidad de deformación.

Esta característica puede ser evaluada a través del análisis del perfil de un surco o raya, determinando el volumen relativo de material removido y deformado (Khruschov, 1957). La Figura 3-2 esquematiza un corte transversal de un surco típico, donde se observa la sección del mismo, A_s , y el material desplazado por deformación plástica hacia ambos bordes, A_1 y A_2 . El cálculo de la relación entre el volumen de material removido por corte y el volumen del surco se conoce como “grado de desgaste” o factor f_{ab} (Zum Gahr, 1987; Zum Gahr, 1988), Ecuación 3.1.

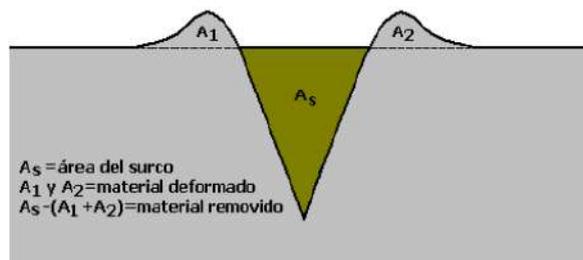


Figura 3-2. Esquema de la deformación plástica asociada a la formación de un surco por abrasión y cálculo del grado de desgaste o factor f_{ab} .

$$f_{ab} = \frac{A_s - (A_1 + A_2)}{A_s} \quad [\text{Ecuación 3.1}]$$

Los valores observados para f_{ab} , muestran que, en general, el daño por abrasión se produce por una combinación de micro-mecanismos, entre los cuales el dominante no solo depende de la geometría del abrasivo, sino también de las propiedades del material. En un material dúctil domina el micro-surcado, aunque también existe una proporción de micro-corte, mientras que en un material con baja ductilidad domina el micro-corte. Entonces, $f_{ab}=0$ para micro-surcado ideal y $f_{ab}=1$ en el micro-corte ideal. En la micro-fisuración se produce el escamado (spalling) desde los bordes del surco de desgaste (como al rayar un vidrio), resultando en valores negativos de A_1 y A_2 y, entonces, $f_{ab}>1$.

3.1.2.1. Relación de dureza entre materiales

Usualmente, la abrasión es causada por partículas de mayor dureza que el material abradido, que son capaces de penetrar o indentar una superficie y dejar un surco o raya cuando se mueven a través de ella. En el caso de los metales, se conoce que cuando la dureza del material abradido (H) alcanza un valor del orden o mayor que el 80 % de la dureza del abrasivo (H_{abr}), ($H/H_{abr} > 0,8$), la resistencia a la abrasión comienza a mejorar.

Sin embargo, en el caso de los polímeros termoplásticos, cuya dureza puede oscilar entre 10 HV a 30 HV, resulta muy difícil, e incluso imposible, competir en dureza con los potenciales elementos abrasivos. Estos incluyen elementos metálicos como hierro, aluminio, cobre y sus aleaciones, con durezas entre 100 HV y 600 HV, así como partículas contaminantes provenientes del medio ambiente, como la sílice, que posee una dureza superior a 800 HV.

La resistencia a la abrasión puede ser mejorada mediante la incorporación de una segunda fase de refuerzo con una dureza superior a la de la matriz. Se conoce que la efectividad de un refuerzo no depende únicamente de su dureza, sino también de otras características, como la geometría, la orientación, el tamaño (relativo a la sección del surco potencial) y la distribución de las partículas, así como su módulo de elasticidad y fragilidad. Además, la calidad de la unión entre la matriz y el refuerzo desempeña un papel fundamental en el comportamiento frente a la abrasión.

3.2. Caracterización en nanoescala

3.2.1. Nanorayado

El ensayo de nanorayado es una técnica ampliamente utilizada para evaluar la resistencia al desgaste en polímeros (Briscoe et al., 1996), ya que proporciona información detallada sobre el mecanismo de deformación y de remoción de material (Sinha et al., 2007), por lo que está estrechamente vinculada al desgaste abrasivo. El proceso implica la generación de rayas mediante un indentador, generalmente de punta de diamante con radio pequeño, que se desplaza sobre la superficie de la muestra bajo un perfil de carga vertical

predefinido (Tayebi et al., 2004). Esta metodología resulta una herramienta esencial para la caracterización de superficies poliméricas y comprender su comportamiento frente al desgaste (Sinha et al., 2007).

A partir de este procedimiento fue posible analizar el coeficiente de fricción y obtener una imagen topográfica por microscopía de sonda de barrido (SPM, por sus siglas en inglés *Scanning Probe Microscopy*) de la superficie deformada para cada una de las muestras estudiadas.

3.2.1.1. Procedimiento experimental

El ensayo de nanorayado se realizó con un Triboindenter Hysitron TI900 de Bruker (Laboratorio de Análisis de Superficies, INTEMA, Argentina), conforme a la norma ISO 14577-1. Este equipo permite la aplicación de cargas normales controladas y desplazamientos en el eje x de aproximadamente 10 μm . Inicialmente, se realizaron ensayos preliminares para determinar la carga óptima en la dirección normal a la superficie (z). La selección de esta carga se basó en garantizar que el desplazamiento en la dirección x se desarrollara a lo largo de toda la longitud del rayado sin superar el límite de carga del equipo en dicha dirección.

Mediante SPM, se realizaron barridos para identificar zonas adecuadas y realizar el rayado *in situ*. Se empleó un indentador conoesférico de diamante con un ángulo de 90° y un radio de 2 μm . En cada material, se llevó a cabo un único rayado de 10 μm de longitud con una carga constante de 1000 μN , seguido de la adquisición de una imagen SPM una vez finalizado. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (23 ± 2) °C.

La función scratch (rayado) utilizada permitió registrar el perfil de la superficie tanto en la dirección longitudinal como en la transversal al surco, una vez finalizado el ensayo. Además, permitió obtener la evolución del coeficiente de fricción durante el rayado y, posteriormente, determinar su valor promedio.

En general, en ensayos a nanoescala, la profundidad de evaluación puede oscilar en el rango de 40 nm y hasta varias decenas de micrómetros, por lo tanto, el acabado

superficial de las muestras resulta una variable importante y podría influir en las mediciones. En este caso, las superficies ensayadas son las correspondientes a las placas moldeadas por compresión de 1 mm de espesor, las que proveen la terminación o rugosidad adecuada para este ensayo, sin ninguna preparación adicional. Los ensayos se realizaron en una región alejada del borde de la muestra, para evitar errores de medición derivados de defectos o deformaciones en esa zona. De las placas se tomaron muestras cuadradas de 5 cm de lado, cortadas con una caladora sensitiva.

3.2.1.2. Resultados y discusión

La Figura 3-3 muestra las curvas de evolución del coeficiente de fricción en función del tiempo de ensayo de nanorayado para las muestras analizadas. A partir de estas curvas, se determinaron los valores del coeficiente de fricción dinámico, estos se resumen en la Tabla 3-1. Asimismo, la Figura 3-4 muestra una representación esquemática de estos valores mediante un gráfico de barras, lo que permite comparar visualmente las variaciones entre las muestras con y sin aditivo.

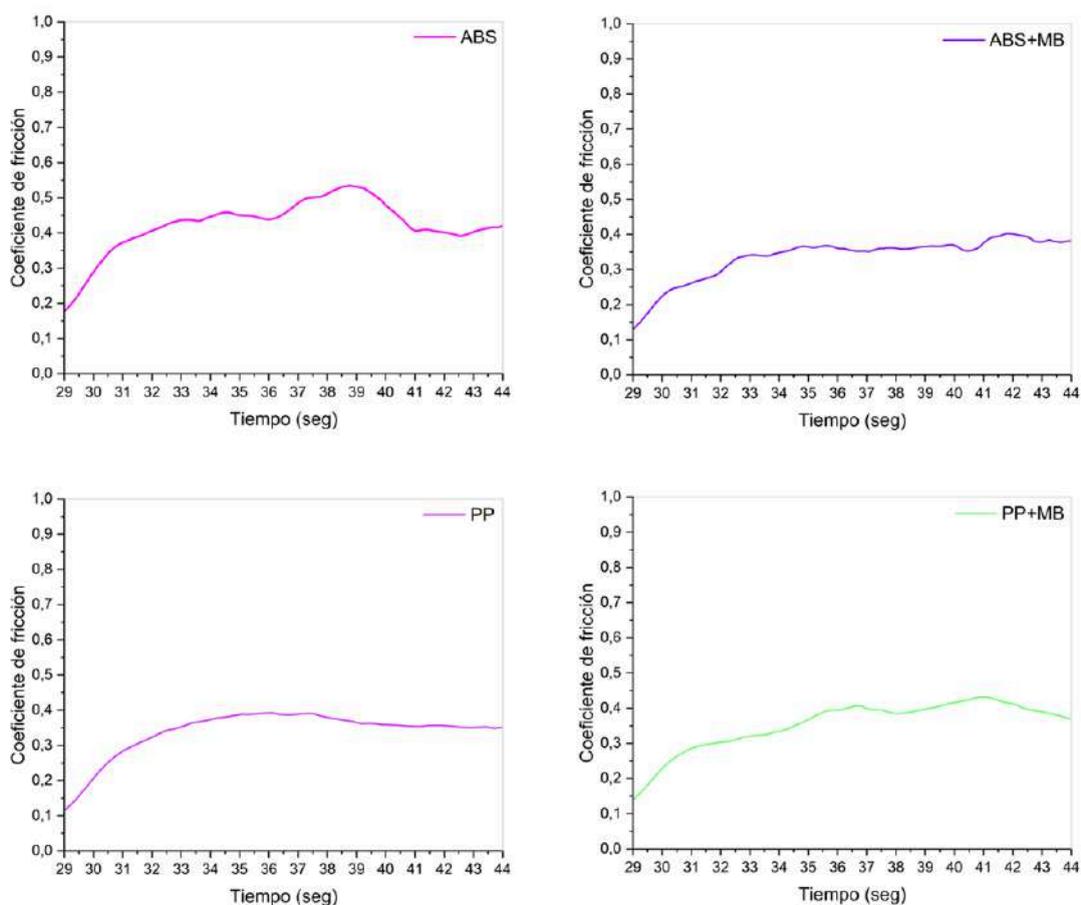


Figura 3-3. Evolución del coeficiente de fricción para el ABS y PP puros, y con aditivo.

Material	Coeficiente de fricción
ABS	0.43 ± 0.07
ABS+MB	0.34 ± 0.06
PP	0.34 ± 0.06
PP+MB	0.36 ± 0.07

Tabla 3-1. Coeficientes de fricción obtenidos en el ensayo de nanorayado, para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

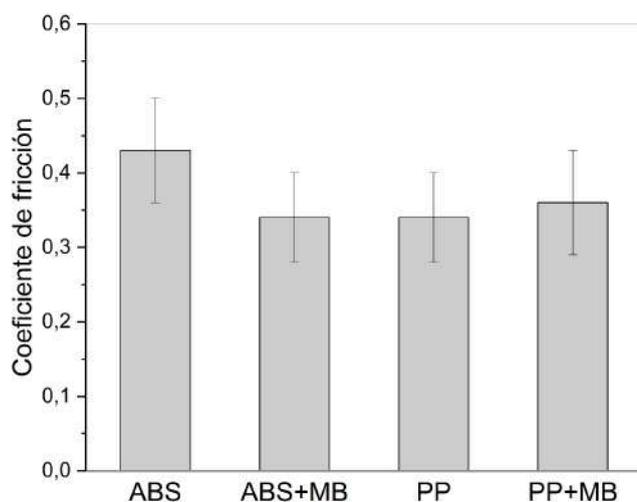


Figura 3-4. Coeficiente de fricción obtenido del ensayo de nanorayado, para las muestras ABS y PP puros, y con aditivo.

A partir de los resultados presentados en la Tabla 3-1, se observa una disminución del coeficiente de fricción del ABS con el agregado del MB, mientras que el coeficiente de fricción de la muestra de PP modificada con el aditivo se encuentra dentro del rango del valor reportado para el polímero puro, considerando los errores experimentales.

La Figura 3-5 presenta las imágenes SPM de las superficies deformadas luego del ensayo de nanorayado de las muestras estudiadas.

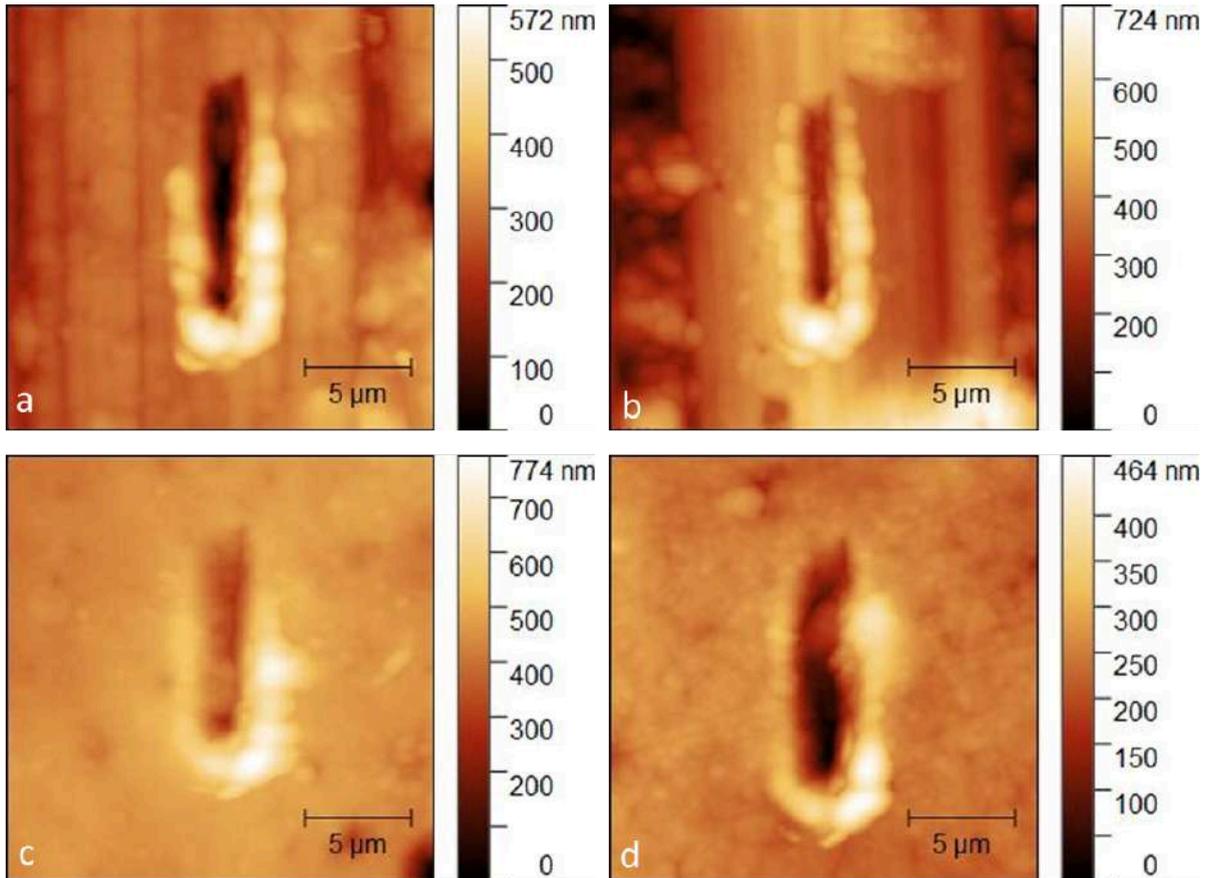


Figura 3-5. Imagen SPM de la superficie deformada luego del ensayo de nanorayado de las muestras: (a) ABS, (b) ABS+MB, (c) PP y (d) PP+MB .

Luego del ensayo, se seleccionó un punto de referencia en cada uno de los surcos para obtener el perfil del rayado en las direcciones longitudinal y transversal al surco. A modo de ejemplo, la Figura 3-6 presenta el perfil correspondiente a la muestra de ABS puro.

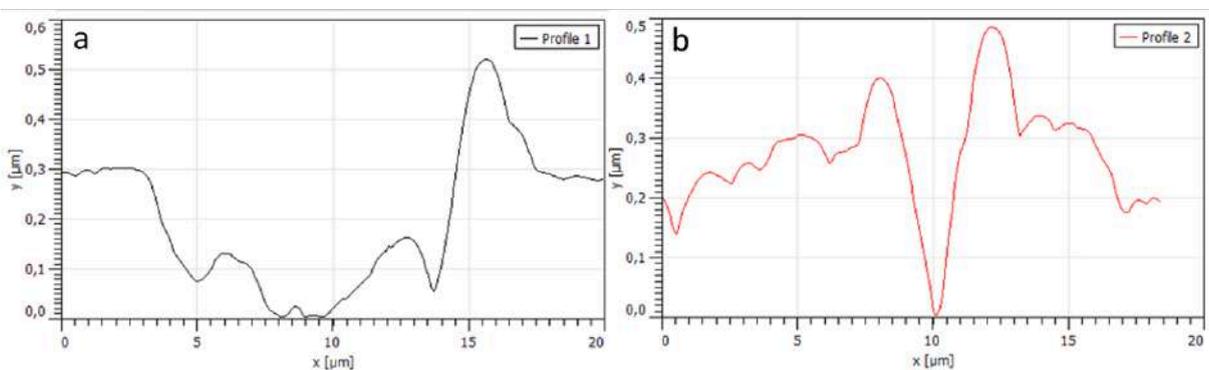


Figura 3-6. Perfil del scratch del ABS puro en dirección longitudinal (a) y transversal (b) al surco.

A partir del perfil longitudinal del surco de cada una de las muestras estudiadas (Figura 3-6), fue posible determinar la profundidad máxima alcanzada. La Tabla 3-2 detalla los valores encontrados.

<i>Material</i>	<i>Profundidad (μm)</i>
ABS	0.30
ABS+MB	0.10
PP	0.18
PP+MB	0.20

Tabla 3-2. Profundidades del surco obtenidas en el ensayo de nanorayado, para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

Según la Tabla 3-2, el ABS presentó una menor profundidad del surco al incorporar el aditivo antirayado, lo que concuerda con los coeficientes de fricción reportados en la Tabla 3-1, donde la muestra con MB mostró un valor inferior en comparación con el ABS puro. En contraste, el PP no presentó una variación significativa en la profundidad del surco al agregar el aditivo, lo que se correlaciona con los valores de fricción obtenidos. Estos resultados sugieren que el aditivo mejora la resistencia al desgaste en el ABS, al reducir tanto la fricción como la profundidad del rayado, mientras que en el PP no se evidencian efectos importantes.

Los perfiles de rayado transversales de cada muestra permitieron determinar la sección del surco, A_s , y las áreas de material desplazado por deformación plástica hacia los bordes, A_1 y A_2 (detallado en la Figura 3-2 sección 3.1.2 del *Capítulo 3*). A partir de estos valores, se calculó la relación entre el volumen de material removido por corte y el volumen del surco, denominado *grado de desgaste* o *factor f_{abr}* mediante la Ecuación 3.1 (Zum Gahr,

1988). Los valores de f_{ab} y el micro-mecanismo predominante en las muestras analizadas se presentan en la Tabla 3-3.

<i>Material</i>	f_{ab}	<i>Micro-mecanismo</i>
ABS	0.30	micro-surcado
ABS+MB	0.23	micro-surcado
PP	0.27	micro-surcado
PP+MB	0.28	micro-surcado

Tabla 3-3. Valores de f_{ab} y micro-mecanismos identificados en las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

A partir de la Tabla 3-3, se observa que todos los valores de f_{ab} fueron considerablemente inferiores a la unidad, entre 0.23 y 0.30. Esto indica que el micro-mecanismo predominante es el micro-surcado, con una proporción elevada de material deformado y, por lo tanto, una baja fracción de material removido, en estos ensayos a nanoescala y de una sola pasada. Este comportamiento también se evidencia en las imágenes SPM de las muestras estudiadas (Figura 3-5).

De los resultados obtenidos en los ensayos de nanorayado, se puede inferir que el agregado de aditivo antirayado produjo una mejora en la muestra ABS+MB respecto de la muestra ABS, tanto en el coeficiente de fricción, la profundidad del surco o raya y en el grado de desgaste. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre las muestras PP y PP+MB.

3.3. Caracterización en macroescala

3.3.1. Ensayo de abrasión con pin on disk

Se evaluó la resistencia al desgaste de muestras de acrilonitrilo butadieno estireno y polipropileno, tanto en su estado puro como con aditivo antirayado, mediante el ensayo tipo

pin on disk. Este procedimiento permite medir la fuerza de fricción y cuantificar la pérdida de volumen por desgaste, bajo condiciones controladas de carga y velocidad, posibilitando el cálculo del coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de los materiales estudiados (Potter, 2024).

3.3.1.1. Procedimiento experimental

El ensayo *pin on disk* se realizó en un tribómetro, que cumple con la norma ASTM G99 (Laboratorio de Tribología, INTEMA, Mar del Plata, Argentina), como se observa en la Figura 3-7.



Figura 3-7. Tribómetro *pin on disk*: (a) vista general, (b) detalle del disco abrasivo y del brazo portamuestra.

El tribómetro utilizado posee una carga normal máxima de $F_N = 20$ N y una velocidad máxima de rotación del disco de 1200 rpm. El sistema incluye un brazo portamuestra estacionario, a través del cual se aplica la carga de ensayo mediante un sistema de palanca. El disco es de acero, posee un diámetro de 65 mm y gira impulsado por un motor con velocidad variable. En este caso, el disco fue recubierto con papel abrasivo de granulometría 320, para promover la abrasión sobre el pin. El material estudiado se fijó sobre el pin/soporte. Además, el equipo cuenta con una celda de carga que registra la fuerza de fricción (F_r) en función del tiempo, estos datos son adquiridos mediante un software. Luego, se calculó el coeficiente de fricción como el cociente entre la fuerza de fricción y la carga normal y se graficó en función del tiempo. Para hallar el coeficiente de fricción dinámico, se identificó la región estable del gráfico y se calculó su valor promedio. Finalmente, se

determinaron los valores de coeficiente de fricción de las muestras, como el promedio de las distintas probetas ensayadas. La Figura 3-8 muestra un esquema de los componentes del equipo.

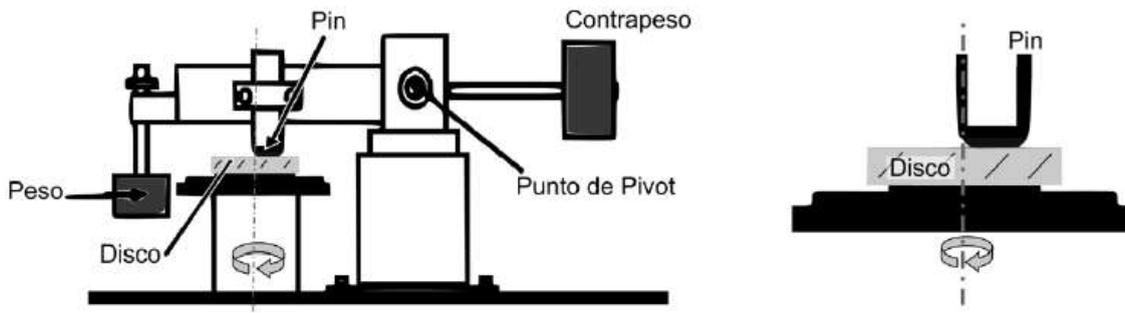


Figura 3-8. Esquema del ensayo de pin on disk.

En primer lugar, se obtuvieron probetas de 8 mm de diámetro a partir de las placas moldeadas por compresión de 1 mm de espesor, utilizando un sacabocado. Luego, fueron pegadas a un pin de soporte con un adhesivo de contacto, como se observa en la Figura 3-9.



Figura 3-9. Pin utilizado en el ensayo de pin on disk.

Previo al ensayo, se realizó una pasada de asentamiento en el tribómetro para asegurar un contacto uniforme con el disco. Luego, el ensayo se realizó en varias etapas, para evaluar la pérdida de peso parcial, en función de la distancia deslizada a través de una balanza analítica con una apreciación de 0.0001 g. Para esto, los soportes poseen marcas que permiten ubicar la muestra en la misma posición luego de cada parada. El material

desgastado y transferido al papel abrasivo fue limpiado al final de cada etapa de ensayo, y luego fue reemplazado al iniciar el ensayo de una nueva muestra. Debido a la distinta resistencia al desgaste, en el caso de las muestras de ABS y ABS+MB, fue posible realizar ensayos con dos paradas intermedias (de tres etapas), mientras que para las muestras de PP y PP+MB, se hicieron ensayos de seis etapas por muestra.

Las principales variables experimentales empleadas en todos los ensayos *pin on disk*, realizados a temperatura ambiente (23 ± 2) °C, se listan en la Tabla 3-4.

<i>Posición radial pin (mm)</i>	<i>N (rpm)</i>	<i>v (m/s)</i>	<i>Carga normal (g)</i>	<i>Distancia recorrida (m)</i>	<i>Tiempo ensayo (min)</i>
20	143.2	0.3	500	18	1

Tabla 3-4. Condiciones experimentales del ensayo de abrasión con *pin on disk*.

Para calcular la tasa de desgaste, se sumaron las pérdidas de masa de cada etapa, lo que permitió obtener la pérdida de masa acumulada. Este valor se convirtió en pérdida de volumen a partir de la densidad de las muestras. De manera similar, la distancia recorrida también se consideró de forma acumulativa, comenzó con 18 m en la primera pasada y aumentó en múltiplos de 18 m en las sucesivas. Con estos datos, se construyeron los gráficos de volumen de material removido en función de la distancia recorrida. La tasa de desgaste se calculó como la pendiente de estas curvas. Finalmente, el valor correspondiente a cada muestra se determinó promediando los resultados individuales de sus probetas.

Luego de un ensayo, se obtuvieron imágenes tanto del papel abrasivo como de la probeta, para cada una de las muestras analizadas. Para registrar la imagen del abrasivo, se empleó una lupa binocular estereotípica marca Numak, con lente objetivo de magnificación entre 0.63X y 5X, equipada con una cámara digital ISH 500 de 5MP. En el caso de la probeta, se utilizó un microscopio óptico Olympus PMG 3, que tiene acoplada una cámara digital Q Imaging GO-5.

3.3.1.2. Resultados y discusión

Las Figuras 3-10 y 3-11 muestran las curvas de coeficiente de fricción en función del tiempo de ensayo y la pérdida de volumen en función de la distancia recorrida para las muestras analizadas, respectivamente. Es importante señalar que, tanto para el coeficiente de fricción como para la pérdida de volumen, se presenta únicamente una de las probetas evaluadas por cada muestra. Sin embargo, el resto de las probetas exhibieron un comportamiento similar.

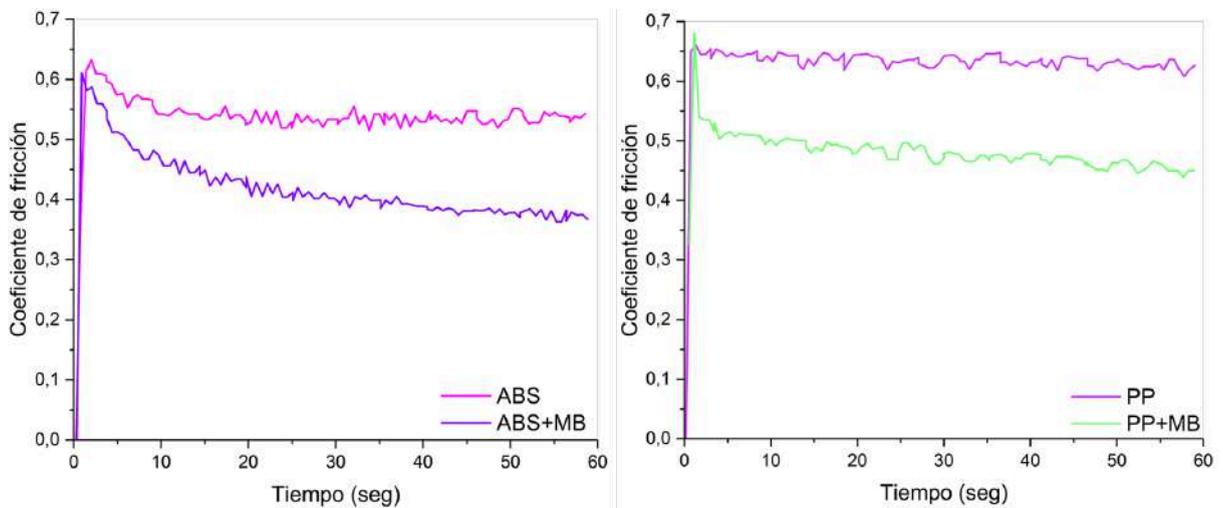


Figura 3-10. Evolución del coeficiente de fricción en función del tiempo durante el ensayo de pin on disk, para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

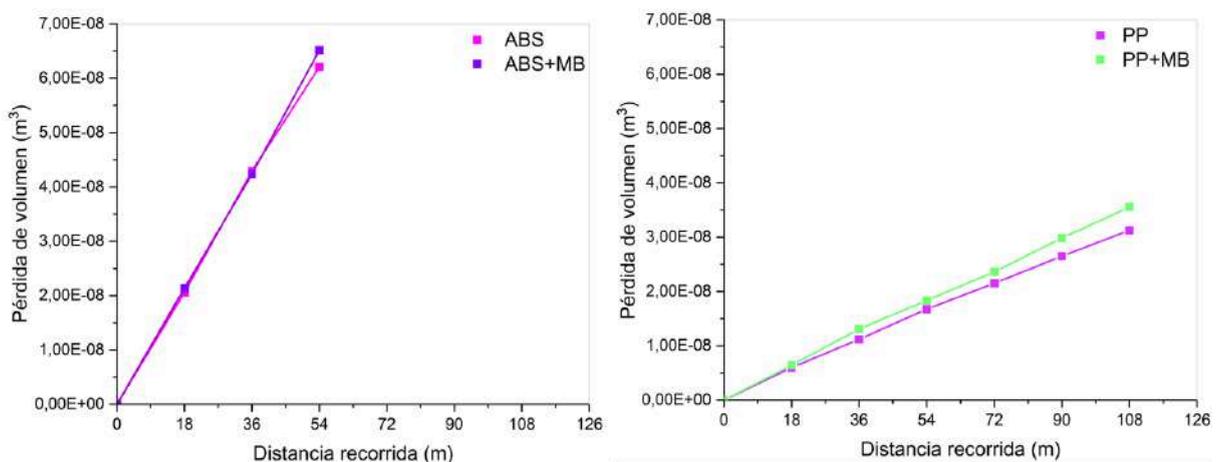


Figura 3-11. Evolución de la pérdida de volumen en función de la distancia recorrida en el ensayo pin on disk, para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

La Tabla 3-5 lista los valores de coeficiente de fricción y tasa de desgaste obtenidos para cada uno de los materiales estudiados.

Material	Coefficiente de fricción	Tasa de desgaste (m ³ /m)
ABS	0.52 ± 0.02	1.24x10 ⁻⁹ ± 1.63x10 ⁻¹⁰
ABS+MB	0.41 ± 0.02	1.38x10 ⁻⁹ ± 1.55x10 ⁻¹⁰
PP	0.65 ± 0.01	2.77x10 ⁻¹⁰ ± 2.69x10 ⁻¹¹
PP+MB	0.52 ± 0.02	3.34x10 ⁻¹⁰ ± 1.91x10 ⁻¹²

Tabla 3-5. Resultados obtenidos del ensayo pin on disk para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

La Figura 3-12 muestra un gráfico de barras que permite visualizar de manera más clara los resultados obtenidos en el ensayo de pin on disk para los materiales analizados.

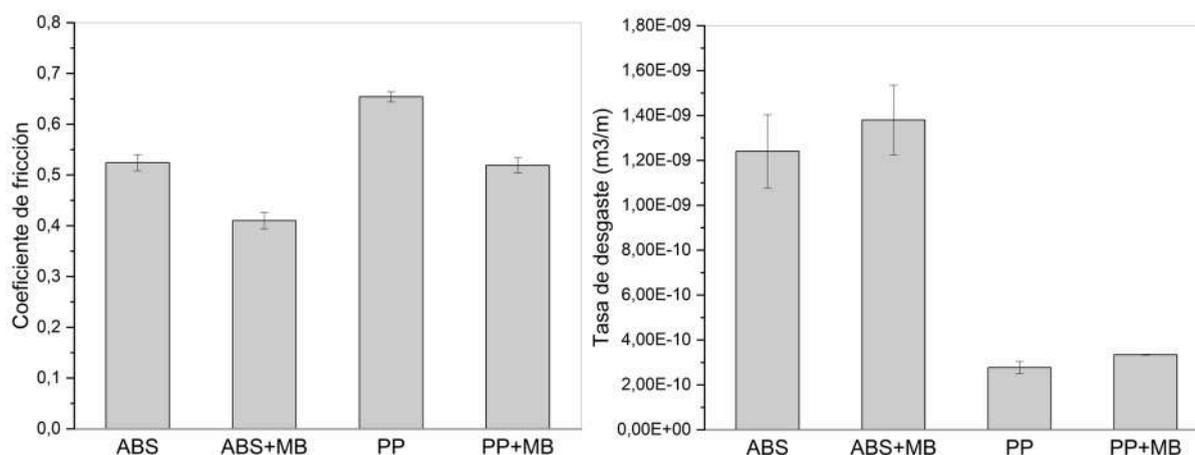


Figura 3-12. Resultados obtenidos en el ensayo pin on disk para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3-5, se observa que la incorporación de MB en la muestra de ABS genera un leve aumento en la tasa de desgaste y una disminución en el

coeficiente de fricción en comparación con la muestra sin modificar. El incremento en la tasa de desgaste puede estar asociado a que el aditivo basado en SAN posee un peso molecular inferior al del ABS, lo que le confiere un efecto plastificante. Esto incrementa el volumen libre del sistema, favoreciendo una mayor movilidad en las cadenas poliméricas y un ablandamiento del material (Reinecke et al., 2011), y facilitando la pérdida de volumen en el ensayo de abrasión. La reducción del coeficiente de fricción podría atribuirse a dos factores. En primer lugar, a la técnica experimental utilizada, ya que durante el ensayo se forma una capa de material desgastado entre el abrasivo y la probeta, que reduce el contacto directo entre el pin y el papel abrasivo, pudiendo actuar como lubricante sólido. La presencia de esta película de transferencia puede apreciarse en la Figura 3-13. En segundo lugar, el efecto plastificante del SAN puede facilitar su formación.

En el caso del PP, la incorporación del aditivo también afectó a ambos parámetros evaluados en el ensayo de *pin on disk*. En primer lugar, se observó un aumento en la tasa de desgaste, lo que podría atribuirse a una disminución en la rigidez del material como consecuencia de la reducción de la cristalinidad tras la adición de MB (Murmu et al., 2022), tal como se reporta en la Tabla 2-4 (sección 2.2.2 *Capítulo 2*). Además, considerando que el PP y el aditivo basado en SAN son incompatibles, la pobre adhesión interfacial entre las fases (Radonjic & Musil, 1995) también podría contribuir al aumento en este parámetro. Por otro lado, la disminución del coeficiente de fricción en la muestra modificada podría sugerir inicialmente que el aditivo contribuye a reducir el rozamiento entre las superficies en contacto. Sin embargo, durante el ensayo, se generó una capa de material desgastado que se acumuló progresivamente hasta su finalización. A su vez, la baja cohesión interfacial entre PP y SAN, consecuencia de su incompatibilidad favoreció la formación de esta capa, que posiblemente actuó como lubricante sólido, siendo la lubricación un método efectivo para reducir la fricción (McKeen, 2010). Como resultado, debido a la técnica experimental y a la facilidad con la que se generó esta capa material entre el abrasivo y la probeta, la reducción del coeficiente de fricción podría atribuirse a la acción combinada de estos dos factores.

La Figura 3-13 muestra el estado del papel abrasivo después del ensayo *pin on disk*, capturado a 0.63X, observándose el polímero transferido. En la Figura 3-14 se observan las

superficies de los pines luego del ensayo a mayores aumentos (20X), permitiendo distinguir por un lado las huellas de desgaste con surcos paralelos como resultado de la abrasión, pero también partículas de desgaste con forma de viruta, propia del mecanismo de desgaste estudiado.

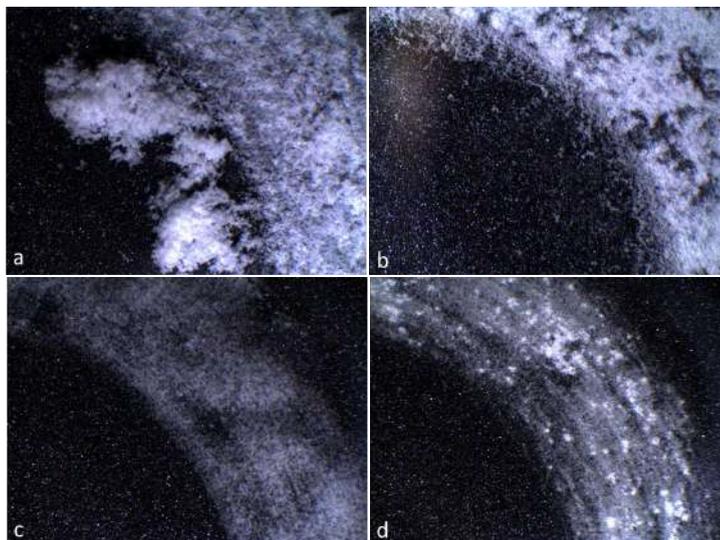


Figura 3-13. Imágenes a 0.63X del papel abrasivo y el material transferido desde el pin, (a) ABS, (b) ABS+MB, (c) PP y (d) PP+MB.

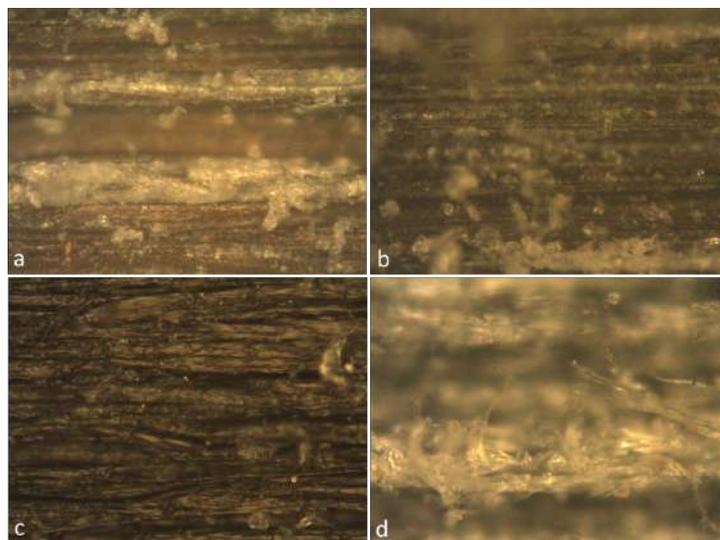


Figura 3-14. Imágenes a 20X de la muestra o pin, luego del ensayo pin on disk: (a) ABS, (b) ABS+MB, (c) PP y (d) PP+MB.

3.4. Conclusiones parciales

En el caso del ensayo de nanoindentación, se apreció una disminución en el coeficiente de fricción del ABS con aditivo, pero no así en el PP con MB. Este comportamiento se pudo correlacionar con las profundidades del rayado y el grado de desgaste observadas a partir de los perfiles longitudinales al surco.

Con respecto a los resultados encontrados en el ensayo de *pin on disk*, se observó un aumento en la tasa de desgaste en ambas formulaciones con aditivo, en comparación con los polímeros puros. En el caso del ABS, este resultado se atribuyó al efecto plastificante del aditivo, relacionado con su bajo peso molecular. En el caso del PP modificado con MB, la mayor tasa de desgaste se asoció tanto a una reducción en la rigidez del material como a la limitada adhesión interfacial entre las fases. En cuanto al coeficiente de fricción, se registró una disminución para ambos materiales modificados con aditivo, esto está vinculado principalmente con las características de la técnica experimental utilizada. Durante el ensayo *pin on disk*, se transfiere material del pin al papel abrasivo, haciendo que en el contacto subsiguiente el pin de polímero deslice también sobre el material transferido.

Las diferencias en los comportamientos encontrados en la nanoescala y macroescala pueden estar asociados a que los polímeros están formados por macromoléculas, por lo que la respuesta a escala local no siempre coincide con la respuesta a escala global.

Capítulo 4

4. COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y A FRACTURA

En este capítulo se estudian las propiedades mecánicas y a fractura de los materiales analizados mediante ensayos de nanoindentación, tracción, fractura e impacto. Se detallan la preparación de las probetas, el procedimiento experimental y los parámetros empleados. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos, evaluando el efecto del aditivo antirayado sobre el comportamiento mecánico de las mezclas.

4.1. Caracterización en nanoescala

4.1.1. Nanoindentación

La nanoindentación es una técnica utilizada para caracterizar las propiedades mecánicas de materiales, se basa en la medición de la fuerza de reacción sobre un indentador en función de la profundidad de contacto. Durante el ensayo, el indentador penetra en la superficie del material analizado, mientras que la carga, la profundidad de indentación y el tiempo se monitorean de manera continua. Para cada operación, se generan curvas de carga y descarga. Estas curvas carga-desplazamiento también proporcionan información sobre la dureza (H) y el módulo elástico de indentación reducido (E_r) (Bano et al., 2021; Oliver & Pharr, 1992; Tayebi et al., 2004).

La Figura 4-1 muestra una curva carga-desplazamiento típica de un ensayo de nanoindentación (Tayebi et al., 2004). A medida que el indentador penetra en la superficie de la probeta, se observa un incremento progresivo en la carga aplicada, lo que genera una curva de carga-profundidad creciente. Al alcanzar un valor crítico, se registra el máximo de carga (P_{max}), y, posteriormente, inicia la fase de descarga, donde la carga se reduce mientras el indentador se retira. En materiales que poseen un comportamiento perfectamente elástico, sin presentar fenómenos de histéresis, las curvas de carga y descarga son idénticas. En la imagen también se pueden identificar otros parámetros importantes para el análisis: la profundidad de indentación (h), profundidad máxima (h_{max}), profundidad de contacto (h_c) (distancia vertical real a la que el indentador hace contacto con el material), profundidad final después de la descarga (h_f) y rigidez ($S=dP/dh$). La Figura 4-2 presenta un esquema del perfil transversal de una indentación con un indentador idealmente afilado, que muestra los diferentes parámetros de profundidad durante el proceso de carga y después de la descarga (Tayebi et al., 2004; Oliver & Pharr, 1992; Costantino, 2020).

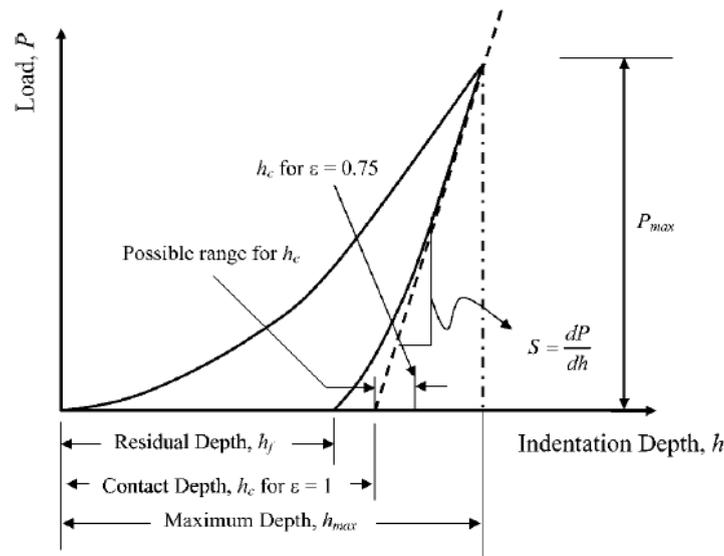


Figura 4-1. Esquema de un ciclo carga y descarga durante un ensayo de nanoindentación. Se indican los parámetros más importantes para el análisis.

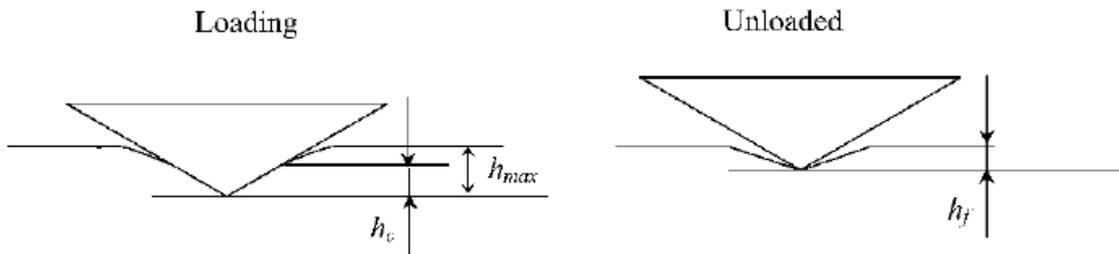


Figura 4-2. Esquema del perfil de la sección transversal del ensayo de nanoindentación.

El método más empleado para determinar la dureza y el módulo elástico de un material por nanoindentación es el de Oliver – Pharr, según el cual la dureza en nanoindentación, es función de la profundidad de penetración del indentador, y se puede determinar mediante la siguiente expresión:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad [\text{Ecuación 4.1}]$$

donde P_{max} es la carga máxima aplicada medida en la profundidad máxima de penetración (h_{max}), y A corresponde al área de contacto proyectada entre el indentador y la

muestra. Para un indentador esférico, el área de contacto se define como $A=2\pi R h_c$, donde R es el radio del indentador. En el caso de un indentador piramidal, como los de tipo Berkovich o Vickers, A puede expresarse en función de h_c a partir de la siguiente relación:

$$A = 24.504h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots C_8h_c^{1/128} \quad [\text{Ecuación 4.2}]$$

donde C_1 a C_8 son constantes que se determinan a partir de un procedimiento estándar de calibración. La profundidad de contacto (h_c) se obtiene:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad [\text{Ecuación 4.3}]$$

donde ε es una constante geométrica que depende del indentador, con un valor de 0.75 para un indentador piramidal y 0.72 para un indentador cónico.

La curva de descarga sigue la ley de la potencia y se define mediante la siguiente expresión:

$$P = B(h - h_f)^n \quad [\text{Ecuación 4.4}]$$

donde B y n son constantes empíricas que se determinan a partir del ajuste de los datos experimentales (P, h) obtenidos durante la descarga. La rigidez de contacto (S), se determina como la pendiente de la curva de descarga en el punto de carga máxima, es decir:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} \quad [\text{Ecuación 4.5}]$$

De este modo, la rigidez de contacto se puede expresar como:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} = Bn(h - h_f)^{n-1} \quad [\text{Ecuación 4.6}]$$

La rigidez está relacionada con el área proyectada A mediante:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad [\text{Ecuación 4.7}]$$

El módulo elástico reducido (E_r) está dado por:

$$E_r = \frac{S}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad [\text{Ecuación 4.8}]$$

donde β es una constante que depende de la geometría del indentador. Para los indentadores Berkovich y Vickers, β es igual a 1.034, mientras que para los indentadores cónicos y esféricos, su valor es 1. El módulo elástico de la probeta se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad [\text{Ecuación 4.9}]$$

donde $E_{i,s}$ y $\nu_{i,s}$ representan el módulo elástico y la relación de Poisson, respectivamente, del indentador y la probeta. Para un indentador de diamante, E_i es 1140 GPa y ν_i es 0.07.

A partir de este conjunto de ecuaciones, se puede determinar la dureza, H , de la probeta y el módulo elástico, E_r (Tayebi et al., 2004; Oliver & Pharr, 1992; Costantino, 2020).

4.1.1.1. Procedimiento experimental

El ensayo de nanoindentación se realizó con un Triboindenter Hysitron, modelo TI900 de Bruker (Laboratorio de Análisis de Superficies, INTEMA, Argentina). Los valores de carga y profundidad máxima permitidos por el equipo son 10000 μN y aproximadamente 5 μm , respectivamente. El procedimiento experimental se llevó a cabo conforme a la norma ISO 14577-1.

Para garantizar la precisión de los resultados, todas las muestras fueron analizadas con la calibración del área del indentador ajustada en función de la profundidad de contacto obtenida. Inicialmente, se realizaron indentaciones de prueba para optimizar los parámetros de la función de carga y minimizar los efectos de fluencia (*creep*) durante la descarga.

Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (23 ± 2) °C con un indentador Berkovich de diamante. La metodología consistió en la aplicación de una función de carga trapezoidal con tasas de carga y descarga de 2 mN/seg, seguida de un período de

mantenimiento (*hold*) de 10 seg a 10 mN. Para cada muestra, se realizaron 16 indentaciones con una separación de 100 μm entre ellas.

El proceso de obtención de las probetas fue idéntico a aquellas empleadas en el ensayo de nanorrayado (explicado en la sección 3.2.1.1 *Capítulo 3*).

4.1.1.2. Resultados y discusión

La Figura 4-3 muestra las curvas de los ciclos de carga-descarga de las 16 indentaciones realizadas para las muestras estudiadas.

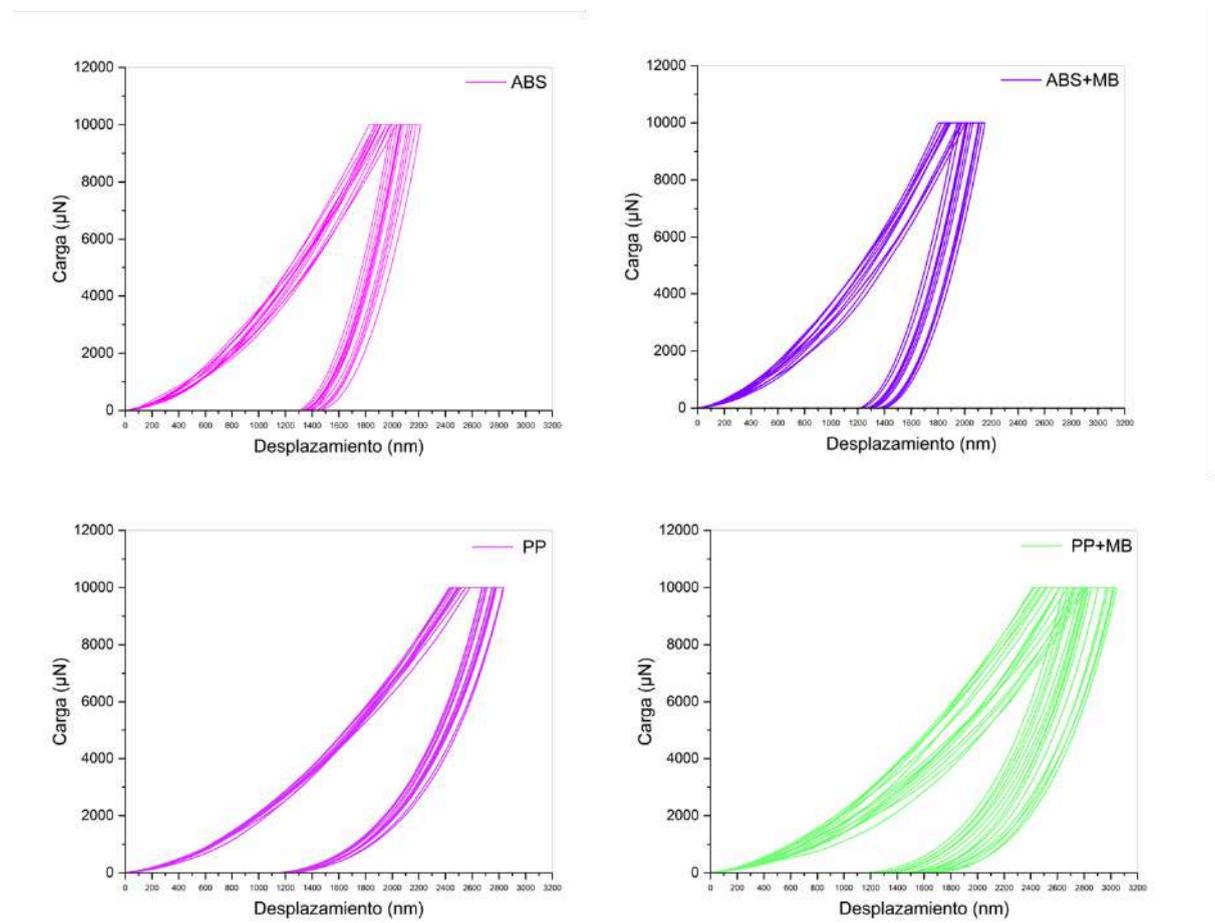


Figura 4-3. Ciclos de carga-descarga obtenidos en el ensayo de nanoindentación, para ABS y PP puros, y con aditivo.

La Tabla 4-1 reporta los resultados obtenidos en el ensayo de nanoindentación para las diferentes muestras analizadas a partir de las curvas de carga-descarga. La Figura 4-4 muestra estos valores de manera esquemática mediante un gráfico de barras, lo que permite visualizar comparativamente las variaciones en dureza y módulo reducido entre las muestras.

Material	Dureza (GPa)	Módulo (GPa)
ABS	0.17 ± 0.01	2.97 ± 0.13
ABS+MB	0.18 ± 0.01	2.93 ± 0.09
PP	0.11 ± 0.01	1.43 ± 0.05
PP+MB	0.10 ± 0.01	1.48 ± 0.08

Tabla 4-1. Parámetros obtenidos en el ensayo de nanoindentación para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

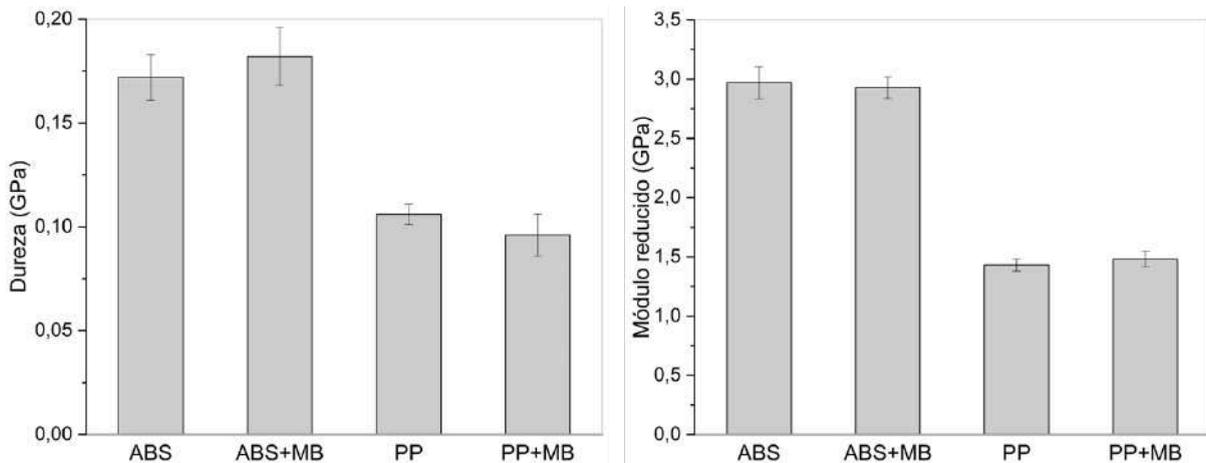


Figura 4-4. Parámetros obtenidos en el ensayo de nanoindentación para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

Los resultados reportados en la Tabla 4-1 indican que los valores obtenidos para las muestras de ABS y PP modificadas con MB se encuentran dentro del rango de los correspondientes a las muestras de ABS y PP puros al considerar los errores experimentales. En consecuencia, no es posible establecer una conclusión clara a partir del ensayo de nanoindentación.

4.2. Caracterización en macroescala

4.2.1. Tracción uniaxial

El ensayo de tracción uniaxial es uno de los métodos mecánicos más frecuentemente empleados para la caracterización de las propiedades mecánicas. Este procedimiento permite determinar las propiedades elásticas como plásticas de los materiales bajo una carga estática. Debido a su naturaleza destructiva, las probetas empleadas no pueden reutilizarse para ningún otro propósito luego de ser completado el ensayo (Kanlı et al., 2024).

La metodología consiste en someter una probeta a un estiramiento en la dirección de su eje principal, con una velocidad baja y constante en sus extremos. A partir del registro de los datos de carga y elongación, se obtiene información de las propiedades elásticas, resistencia a la fluencia, deformación a la rotura, etc. (Gdoutos & Konsta-Gdoutos, 2024). El registro carga versus elongación puede convertirse en otro de tensión-deformación específica, que en un material polimérico depende de variables como las características moleculares, la microestructura, la tasa de deformación y la temperatura (Gdoutos & Konsta-Gdoutos, 2024). La Figura 4-5 muestra una curva tensión (σ) versus deformación específica (ϵ), para una muestra polimérica dúctil, acompañada de un esquema del cambio en la geometría de una probeta de lados paralelos en diferentes etapas de la deformación.

Inicialmente, el material se comporta como un sólido elástico lineal, cumple con la ley de Hooke, donde el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación. El módulo de elasticidad lineal (E) se determina a partir de la pendiente inicial de esta región. El punto en el que el material comienza a exhibir un comportamiento no lineal se denomina límite elástico. A continuación, la tensión se incrementa hasta alcanzar el máximo local, denominado tensión de fluencia (σ_f), que señala el inicio de la deformación permanente. En esta etapa, se produce el fenómeno de “acuellamiento” o estricción, caracterizado por la reducción progresiva del área transversal de la probeta, mientras que se estira de manera significativa. Después de la fluencia, la tensión nominal disminuye y se estabiliza a un valor constante conforme el cuello se propaga a lo largo de la probeta. En esta fase, ocurre la alineación y orientación de las cadenas poliméricas. Eventualmente, cuando toda la muestra

presenta un estrechamiento ocurre el endurecimiento por deformación, lo que provoca un aumento en la tensión, hasta que finalmente se alcanza el punto de rotura. La tensión y deformación asociada a este evento se denominan resistencia y alargamiento a la rotura (Young & Lovell, 2011; Gdoutos & Konsta-Gdoutos, 2024).

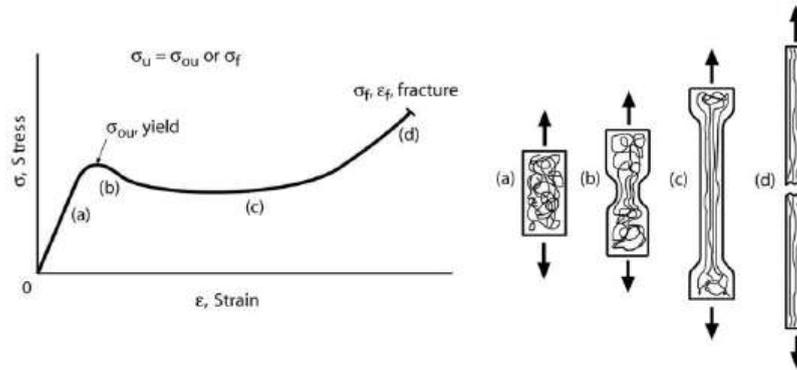


Figura 4-5. Representación esquemática del comportamiento σ - ϵ de un polímero dúctil y el cambio consecuente en las dimensiones de la probeta.

4.2.1.1. Procedimiento experimental

Se emplearon probetas normalizadas con geometría halterio tipo IV, conforme lo establecido en la norma ASTM D638 - 03, como se ilustra en la Figura 4-6. Estas fueron obtenidas con ayuda de una prensa manual a palanca y un sacabocados con dimensiones correspondientes a las especificaciones de la normativa: 5 mm de ancho (W) y 25 mm de longitud (G) para la sección calibrada.

Inicialmente, las placas moldeadas por compresión de 1 mm de espesor, se colocaron en la prensa manual junto con el sacabocados. Una vez alineadas correctamente, se aplicó presión mediante la palanca del equipo para garantizar la obtención de probetas conformes a los estándares requeridos.

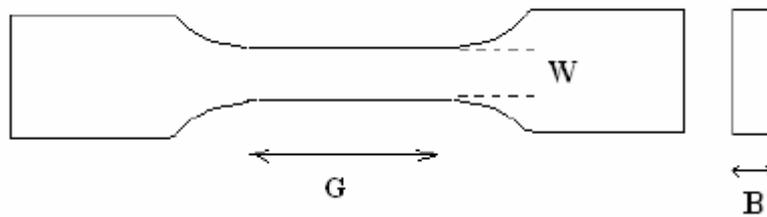


Figura 4-6. Geometría de la probeta para el ensayo de tracción, G y W con la longitud y el ancho de la longitud calibrada, y B es el espesor.

El estudio del comportamiento en tracción uniaxial se realizó en una máquina de ensayos universal INSTRON EMIC modelo 23-50 (Laboratorio de Compuestos Termoplásticos, INTEMA, Mar del Plata, Argentina), como se visualiza en la Figura 4-7. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente (23 ± 2) °C, con una separación entre mordazas de 25 mm. Las muestras de acrílonitrilo butadieno estireno (ABS), tanto en su estado puro como con aditivo, se evaluaron a una velocidad de 1 mm/min, mientras que las de polipropileno (PP), también en ambas condiciones, a 10 mm/min. Para cada muestra, se ensayaron al menos cinco probetas, y sus dimensiones (W , G y B) se midieron en tres puntos diferentes antes de cada ensayo, con ayuda de un calibre y un micrómetro. A partir de los valores de fuerza-desplazamiento registrados, junto con el área transversal y la longitud de las probetas, se efectuaron los cálculos necesarios para construir las curvas de tensión-deformación correspondientes.

A través de estas curvas, se determinaron la tensión de fluencia (σ_f), el módulo de Young (E) y deformación a la rotura (ϵ_r). La tensión de fluencia corresponde al punto donde el material comienza a experimentar una deformación permanente, es decir, irreversible, y se definió como el valor máximo de la curva. El módulo de Young, indica la rigidez de un material, se calculó como la pendiente del tramo lineal inicial del gráfico. Finalmente, la deformación a la rotura se estimó como la deformación en el punto donde la probeta fractura.



Figura 4-7. Instron EMIC 23-50.

4.2.1.2. Resultados y discusión

La Figura 4-8 muestra las curvas de tensión (σ) en función de la deformación (ϵ) para el ABS y PP, tanto en su estado puro como con la incorporación del aditivo antirayado. Por otro lado, la Tabla 4-2 resume los resultados obtenidos en los ensayos de tracción.

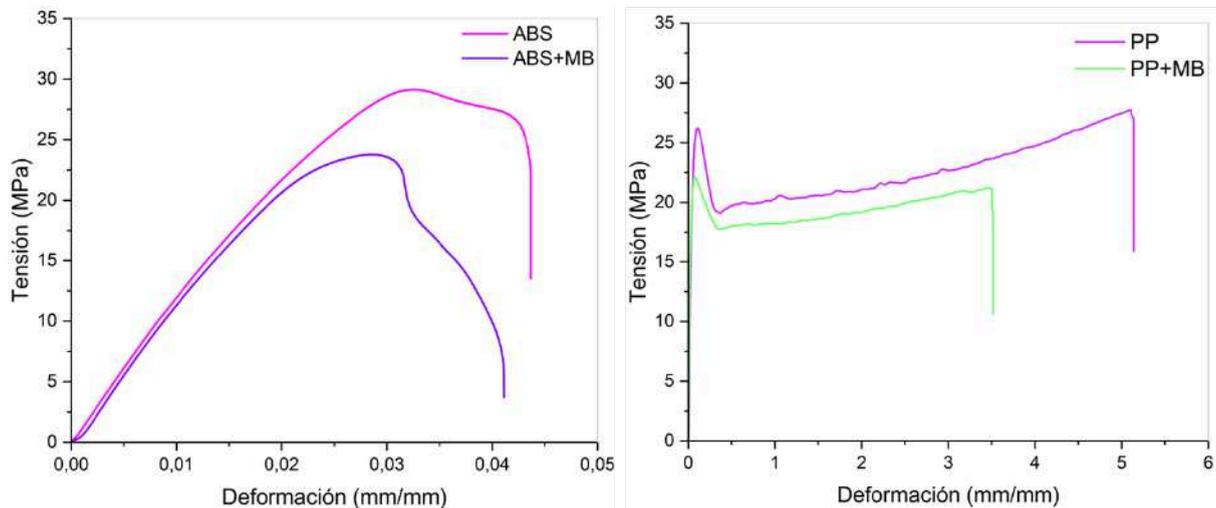


Figura 4-8 Curvas de tensión-deformación para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

<i>Material</i>	σ_f (MPa)	<i>E</i> (MPa)	ϵ_{rotura}
ABS	30.4 ± 1.2	1343 ± 76	0.043 ± 0.008
ABS+MB	25 ± 3	1290 ± 57	0.037 ± 0.009
PP	26.6 ± 0.7	777 ± 79	5.26 ± 0.83
PP+MB	21.6 ± 0.6	720 ± 90	3.60 ± 0.30

Tabla 4-2. Propiedades mecánicas en tracción para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

Los valores de las propiedades en tracción de los componentes puros se encuentran dentro de los rangos reportados en la bibliografía (Centre de Materials, University of Barcelona, n.d.).

En el caso del ABS, la incorporación de MB provocó una reducción en el módulo de Young y en la tensión de fluencia, mientras que la deformación a la rotura no se vio afectada. Considerando los errores experimentales, la reducción más significativa se observó en la tensión de fluencia. Este efecto podría estar asociado a que el aditivo basado en SAN se comporta como plastificante, debido a su menor peso molecular en comparación con el de la matriz polimérica. Según la literatura, los plastificantes son compuestos de bajo peso molecular que interaccionan con las cadenas poliméricas mediante enlaces secundarios y las separan, lo que incrementa el “volumen libre” y proporciona mayor movilidad a las macromoléculas. Como resultado, se obtiene un material más blando y fácilmente deformable. Esto genera una reducción en el módulo de elasticidad, la tensión de fluencia y un aumento en la deformación a la rotura (Reinecke et al., 2011). En este estudio, si bien se observaron los dos primeros efectos, no se evidenció una modificación en la elongación a la rotura. Un comportamiento similar fue reportado en mezclas de polimetilmetacrilato

(PMMA) y poli(glicol de propileno) (PPG), donde tanto el módulo de elasticidad como la tensión de fluencia disminuyeron con el incremento de PPG (Korigodski et al., 2022).

En cuanto al PP, la incorporación de MB provocó una disminución en la tensión de fluencia y en la deformación a la rotura. Este efecto podría estar relacionado a una baja adhesión interfacial entre las fases, atribuida a la incompatibilidad entre ellas (Radonjic & Musil, 1995), lo que genera una deficiente transferencia de carga entre las fases individuales (Zhou et al., 2015). En mezclas de LLDPE y PP, se encontró que la tensión de fluencia y la deformación a la rotura disminuyeron con el agregado de PP, lo que se atribuyó a una falta de cohesión entre las cadenas poliméricas (Rosales, 2020).

La tensión de fluencia y el módulo de elasticidad están directamente relacionados con la rigidez del material y, por lo tanto, con la cristalinidad, entre otros factores. A mayor cristalinidad o cristales más perfectos, se espera un aumento de las propiedades mecánicas en tracción (Li et al., 2000). En este contexto, la disminución observada en la tensión de fluencia y el módulo de Young sigue la misma tendencia que la reducción de la cristalinidad total de la mezcla, reportada en la Tabla 2-4 (sección 2.2.2 *Capítulo 2*), determinada a partir del análisis por DSC.

4.2.2. Comportamiento a fractura

La tenacidad es una propiedad fundamental que mide la cantidad de energía que un material puede absorber o dispersar, a través de deformación, antes de la fractura. La evaluación de esta propiedad es, por lo tanto, esencial para elementos sometidos a sollicitaciones de impacto durante su uso (Brostow et al., 2015).

La Mecánica de Fractura (MF) tiene como objetivo analizar la respuesta de un material en presencia de una fisura aguda, bajo un determinado estado de sollicitación, y proporcionar metodologías que permiten cuantificar su tenacidad a la fractura (Bárány et al., 2010). Esta teoría asume que todo componente contiene un defecto inicial (Williams, 1977). En los materiales poliméricos, es frecuente la existencia de defectos como microhuecos,

partículas extrañas o líneas de soldadura (Rosales, 2020). Por esta razón, la aplicación de la teoría de la Mecánica de Fractura resulta apropiada para evaluar la tenacidad del ABS, el PP y sus mezclas con aditivos antirayado, estudiados en este proyecto final.

El método adoptado para el análisis de la resistencia a la fractura depende del comportamiento del material frente a la propagación de fisuras. La Mecánica de Fractura Lineal Elástica (LEFM, *Linear Elastic Fracture Mechanics*) describe la resistencia al avance de fisuras en materiales con comportamiento lineal elástico, generalmente asociados a fractura frágil, en donde los parámetros a evaluar son el campo tensional generado en el vértice de la fisura (factor de intensidad de tensiones o “tenacidad”, K_c), o la liberación de energía durante el crecimiento de la fisura (tasa de liberación de energía o energía de fractura, G_c). Para materiales donde la relación entre tensiones y deformaciones no es lineal, se emplea la Mecánica de Fractura Elástico-Plástica (EPFM, *Elastic Plastic Fracture Mechanics*), cuyos parámetros a evaluar son la Integral-J y el CTOD. Las etapas involucradas en el proceso de fractura de un material que presenta un comportamiento elástico no lineal incluyen, en general, el redondeo del vértice, la iniciación, el crecimiento estable y la propagación inestable de la fisura (Rosales, 2020).

La LEFM y EPFM son metodologías empleadas para caracterizar materiales que presentan fractura frágil o que desarrollan un nivel de plasticidad en la punta de la entalla limitada. Sin embargo, para materiales que presentan una gran ductilidad y en los que se produce una fluencia completa antes que una fisura o grieta comience a propagar, se debe utilizar la teoría denominada Mecánica de Fractura Post-Fluencia (PYFM, *Post Yield Fracture Mechanics*). En este caso, la resistencia a la fractura se evalúa mediante el método denominado Trabajo Esencial de Fractura (EWF, *Essential Work of Fracture*). La Figura 4-9 ilustra las distintas metodologías recomendadas de acuerdo al comportamiento frente a la fractura exhibido por el material (Anderson, 2017).

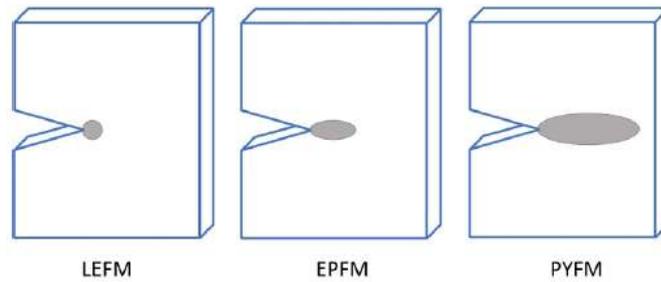


Figura 4-9. Metodología apropiada de acuerdo al comportamiento frente a la fractura del material.

El campo de tensiones que se genera alrededor del vértice de una fisura depende del modo de sollicitación. Existen tres modos (Figura 4-10), representados mediante números romanos: I (apertura perpendicular al plano de la fisura), II (corte paralelo al plano de fisura) y III (desplazamiento fuera del plano). Una fisura puede propagarse bajo alguno de estos estados tensionales o bien una combinación de ellos. El modo I es el más relevante en el diseño ingenieril, ya que representa la sollicitación más crítica y se asocia con la fractura de componentes en servicio (Anderson, 2017).

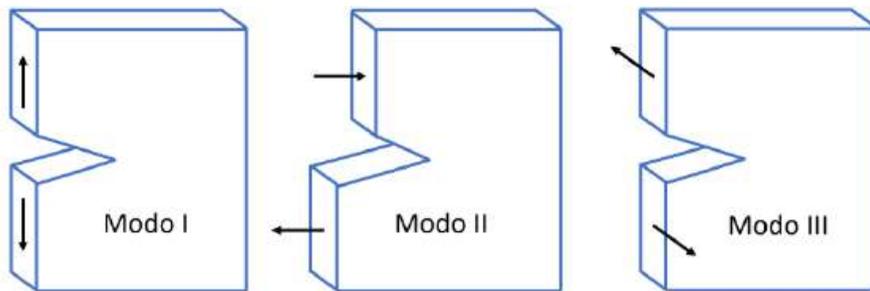


Figura 4-10. Modos de apertura de una fisura.

4.2.2.1. Procedimiento experimental

Se llevaron a cabo ensayos exploratorios bajo el modo I de fractura mediante una máquina de ensayos universal INSTRON EMIC modelo 23-50 (Laboratorio de Compuestos

Termoplásticos, INTEMA, Mar del Plata, Argentina) a temperatura ambiente (23 ± 2) °C, con una velocidad controlada de desplazamiento de la travesa o cabezal de 2 mm/min.

Se emplearon probetas con geometría rectangular con doble entalla aguda de diferentes longitudes (DDENT, *Deep Double Edge Notched-Tension*). Las dimensiones utilizadas fueron 50 mm (H) por 25 mm (W) y un espesor (B) de 1 mm, como se visualiza en la Figura 4-11. La zona de sujeción de las muestras fue de aproximadamente 12,5 mm en cada mordaza, mientras que las longitudes de ligamento remanente (L) fluctuaron entre 4 y 19 mm. Por lo que, se logró abarcar un rango de a/W entre 0,3 y 0,8.

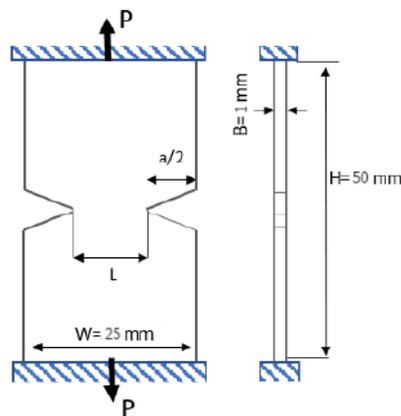


Figura 4-11. Geometría DDENT y dimensiones de las probetas utilizadas en el ensayo de fractura.

Para confeccionar las probetas rectangulares, las placas moldeadas por compresión se cortaron con una caladora sensitiva Lusqtoff, modelo BSS-16A. Posteriormente, las entallas se mecanizaron con una cuchilla aguda con radio del vértice inferior a $12 \mu\text{m}$, mediante una máquina Ceast Notchvis diseñada específicamente para garantizar una alineación precisa entre las entallas. Adicionalmente, se empleó un soporte de vidrio para prevenir la aparición de deformación plástica en la zona central de la probeta. Por último, se ajustó una relación entre la velocidad de rotación de la manivela y el movimiento axial del soporte de la muestra para minimizar la generación de deformación plástica no deseada.

Para los ensayos exploratorios, se empleó una relación entre la profundidad de la entalla (a) y el ancho de la probeta (W) de $a/w=0,5$. Las longitudes de los ligamentos (L)

obtenidos se midieron con precisión mediante un microscopio óptico portátil marca *Tecnolab, modelo TL005 1000X* y el software libre de procesamiento de imágenes *Plugable Digital Viewer*.

Para seleccionar la metodología más adecuada de la teoría de la Mecánica de Fractura para evaluar la tenacidad de los materiales analizados en este estudio, se realizó un análisis del comportamiento de las curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos preliminares. Los resultados permitieron clasificar las respuestas de los materiales como propias de un comportamiento post-fluencia. En consecuencia, se adoptó el método Trabajo Esencial de Fractura (EWF, *Essential Work of Fracture*) para este proyecto.

4.2.2.2. Trabajo Esencial de Fractura (EWF)

La teoría del EWF permite separar el trabajo total requerido para fracturar una probeta (W_f) en dos componentes delimitados por dos zonas, una interna y otra externa (Martinez et al., 2009). La zona interna es donde ocurre el proceso real de fractura mediante la formación de nuevas superficies, cuya energía asociada es el trabajo esencial de fractura (W_e). Por otro lado, la zona externa corresponde a la región en la que se produce la deformación plástica y otros procesos disipativos en donde la energía asociada es el trabajo no esencial de fractura o plástico (W_p). El W_e es proporcional al área del ligamento remanente de la probeta bajo estudio ($L.B$), mientras que el W_p es proporcional al volumen de la zona deformada. La energía total de fractura (W_f) se calcula a partir del área bajo las curvas fuerza-desplazamiento. A modo de referencia, la Figura 4-12 muestra un ejemplo representativo extraído de la bibliografía, que permite visualizar este concepto. Estas curvas se obtienen mediante ensayos realizados en probetas con longitudes de entallas variables, es decir, con diferentes valores de ligamentos. Esta energía se puede expresar a través de la siguiente relación (Karger-Kocsis, 2000):

$$W_f = W_e + W_p = w_e LB + \beta w_p L^2 B \quad [\text{Ecuación 4.10}]$$

donde w_e representa el trabajo esencial específico de fractura (calculado por unidad de área del ligamento), w_p corresponde al trabajo no esencial específico de fractura

(determinado por unidad de volumen), B indica el espesor de probeta, L es la longitud del ligamento y β es el factor de forma asociado a la zona plástica.

El trabajo específico de fractura (w_f) se obtiene al realizar el cociente de la ecuación 4.10 por el área del ligamento ($L.B$):

$$w_f = W_f / (LB) = w_e + \beta w_p L \quad [\text{Ecuación 4.11}]$$

A partir de los valores calculados del área bajo la curva, es posible construir una gráfica del trabajo específico (w_f) en función de la longitud del ligamento (L), como se esquematiza en la Figura 4-13. Posteriormente, mediante un ajuste por regresión lineal de los datos experimentales, se determinan los valores de w_e y βw_p , que corresponden a la ordenada al origen y la pendiente de la recta, respectivamente (Martinez et al., 2009; Clutton, 2000).

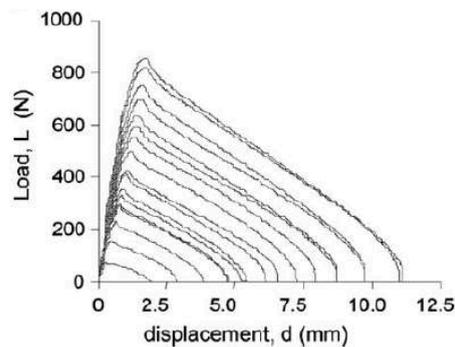


Figura 4-12. Esquema genérico de la curva carga en función desplazamiento.

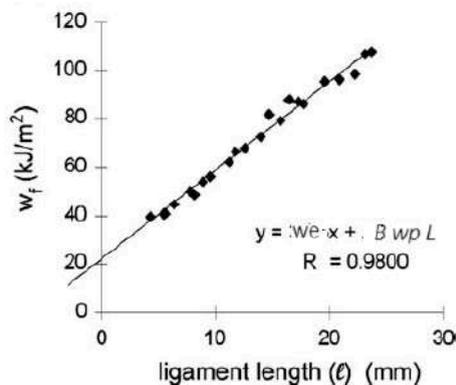


Figura 4-13. Esquema genérico de la curva w_f en función de la longitud del ligamento.

Sin embargo, para garantizar la correcta aplicación de la metodología el EWF, es importante verificar que se satisfagan determinados criterios experimentales y metodológicos, que se describen a continuación:

- Criterio de similitud geométrica de las curvas carga-desplazamiento:

La propagación de la grieta en las probetas DDENT debe ocurrir de la misma manera para todas las longitudes de ligamento (L). Para verificarlo, es necesario analizar si las curvas experimentales presentan un patrón común y pueden superponerse al aplicar un factor de escala. Desviaciones en el comportamiento esperado suelen ser indicativos de inhomogeneidades en el material, errores en la alineación de las probetas durante el ensayo o problemas en la fabricación de las entallas, lo que afecta la reproducibilidad de las curvas carga-desplazamiento (Martinez et al., 2009; Rosales, 2020).

- Criterio de uniformidad tensional:

Para garantizar la uniformidad del estado tensional, se puede emplear el criterio propuesto por Clutton (2000), que permite identificar la transición de una condición de tensión plana a un estado mixto de tensiones, de acuerdo a los valores máximos soportados por las probetas DDENT:

$$\sigma_{max} = P_{max} / L.B$$

Se debe calcular el valor promedio de todos los esfuerzos registrados $\sigma_m = \sum_i (\sigma_{max})/i$, y luego verificar que los valores se encuentren en el rango de $0.9 \sigma_m < \sigma_{max} < 1.1 \sigma_m$ para que prevalezca la condición de tensión plana. Los valores calculados que se encuentran fuera de este intervalo deben ser descartados del análisis (Clutton, 2000; Rosales, 2020).

Por último, es importante mencionar que el trabajo esencial de fractura específico (w_e) es una constante que depende únicamente del material y del área transversal a la aplicación de la carga. Si se aseguran condiciones de deformación plana, el parámetro es intrínseco del material, e independiente de las dimensiones y espesor de la muestra analizada (Anderson, 2017).

4.2.2.3. Resultados y discusión

La Figura 4-14 muestra, a modo de ejemplo, la evolución de una probeta DDENT durante el ensayo de fractura, en donde se evidencia la deformación de la muestra y la propagación de las entallas al aplicar carga a través de las mordazas. En el estado inicial (imagen izquierda), se aprecia el redondeo progresivo de las entallas, que evolucionan de agudas a romas y la deformación plástica del ligamento remanente sometido a tracción. Posteriormente (imagen central), se evidencia la propagación de las fisuras a lo largo de un ligamento completamente deformado, tras alcanzar la probeta su carga máxima. Finalmente, en la imagen derecha, se presenta la fractura completa de la probeta.

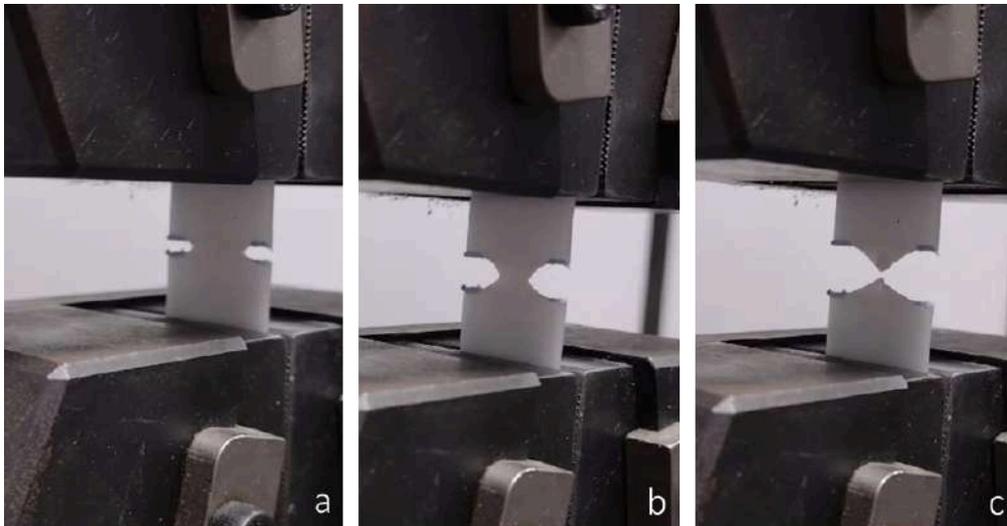


Figura 4-14. Secuencia de la evolución de la entalla durante el ensayo de fractura en modo I. Inicio de la deformación (a), etapa de acuellamiento (b), fractura final (c).

La Figura 4-15 muestra las relaciones carga-desplazamiento típicas obtenidas para probetas con distintas longitudes de ligamento. El límite de fluencia se definió como la carga máxima, donde las entallas se propagan de manera estable hasta la fractura completa de las probetas DDENT. Las curvas conservaron una forma similar con el incremento en la longitud del ligamento, lo que evidencia el cumplimiento de la similitud geométrica. Este comportamiento confirmó que la propagación de la fisura tuvo lugar bajo condiciones de

tensión comparables, independientemente de las longitudes del ligamento. Estas condiciones validaron la aplicabilidad del método EWF para todos los materiales analizados.

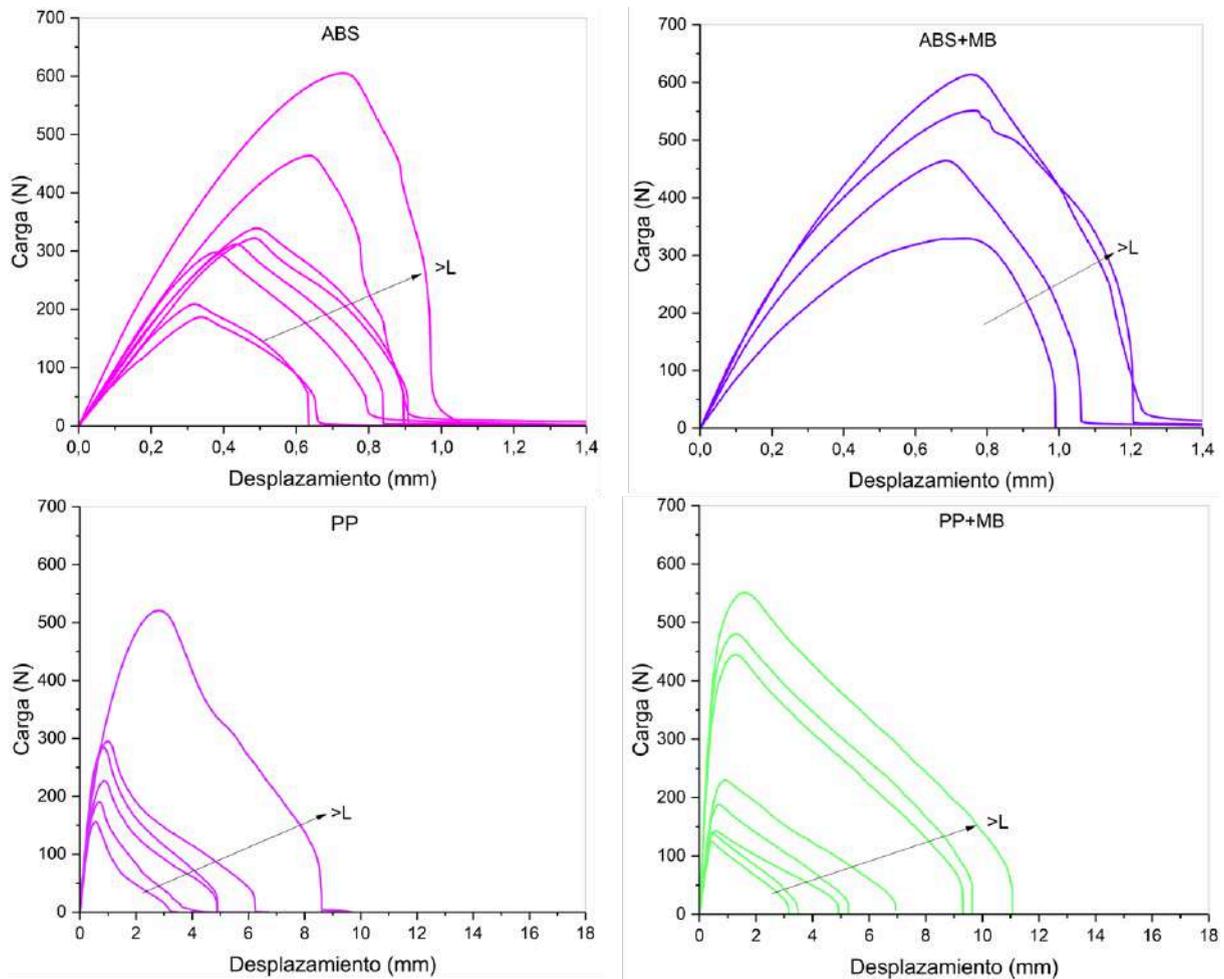


Figura 4-15. Similitud entre curvas carga-desplazamiento para las muestras de ABS y PP puros y con aditivo, obtenidas para diferentes ligamentos.

Asimismo, se empleó el criterio de Clutton (2000) para asegurar que los procesos de fractura en todas las probetas se desarrollaron bajo condiciones de tensión plana, requisito esencial para la validez del método EWF. Los valores de la tensión máxima aplicada (σ_{max}) en función de la longitud del ligamento (L) se muestran en la Figura 4-16. La mayoría de los puntos se ubicaron dentro del rango $0.9\sigma_m$ a $1.1\sigma_m$ (siendo σ_m el valor promedio de las tensiones máximas), y se excluyeron los valores en los que la tensión máxima se encontraba fuera de esos límites, lo que podría haber sido causado por una propagación prematura de la

fisura o errores experimentales. De este modo, la metodología del EWF se aplicó a los datos válidos.

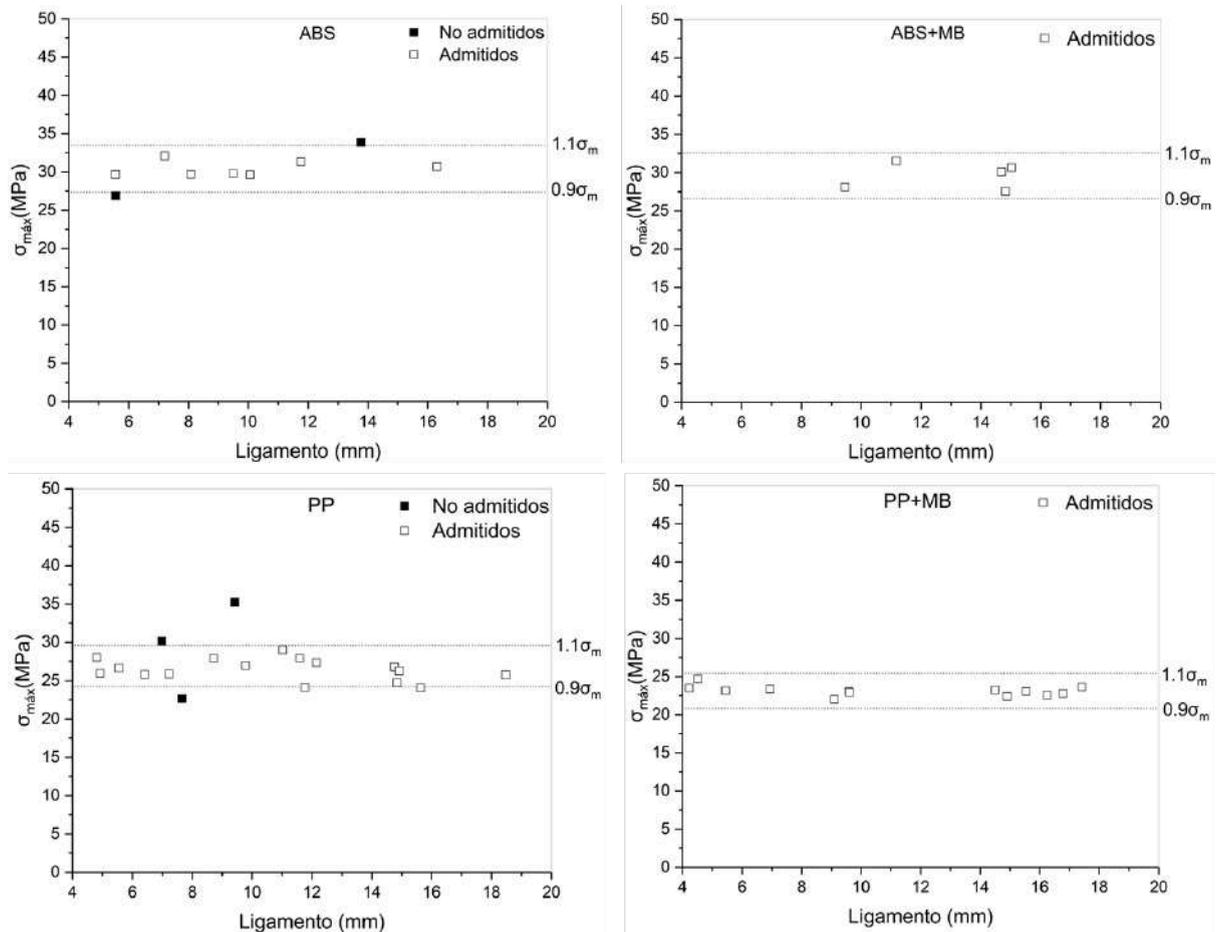


Figura 4-16. Tensión máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$) en función de la longitud de ligamento (L), para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

Posteriormente, se calcularon los valores del trabajo específico de fractura (w_f) para las probetas de cada material con diversas longitudes de ligamento mediante la integración de las áreas bajo las curvas carga-desplazamiento, y los resultados se expresaron en función del área transversal original de cada ligamento ($L \cdot B$), según se detalló en la sección 4.2.2 del Capítulo 4. Los datos obtenidos se representaron gráficamente en función de L , como se aprecia en la Figura 4-17, y se ajustaron linealmente mediante el método de mínimos cuadrados conforme la Ecuación 4.11.

Los parámetros calculados se presentan en la Tabla 4-3. El trabajo esencial de fractura (w_e) refleja la resistencia al inicio de la fisura, mientras que la pendiente de la curva w_f vs. L , βw_p , está asociada con la resistencia a la propagación de la fisura (Karger-Kocsis, 2000). El primer parámetro depende de la estructura inicial del material, mientras que el segundo está fuertemente influenciado por los reordenamientos estructurales generados por la tensión aplicada (Karger-Kocsis & Mouzakis, 1999).

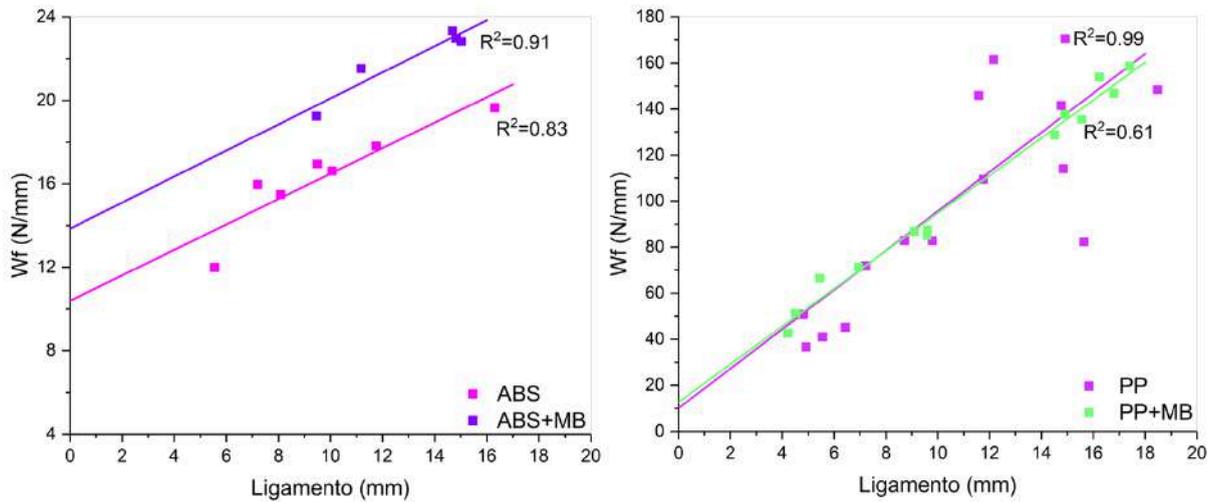


Figura 4-17. Trabajo total específico de fractura (W_f) en función de la longitud de ligamento (L); para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

Material	w_e (N/mm)	βw_p (N/mm ²)	R^2
ABS	10.39 ± 1.28	0.61 ± 0.12	0.83
ABS+MB	13.85 ± 1.52	0.62 ± 0.11	0.91
PP	10.11 ± 2.12	8.55 ± 1.83	0.61
PP+MB	12.72 ± 3.63	8.20 ± 0.30	0.99

Tabla 4-3. Parámetros de fractura para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

Los valores de w_e presentados en la Tabla 4-3 para las muestras de ABS y PP en su estado puro, se encuentran dentro rango de valores reportados en bibliografía (Centre de Materials, University of Barcelona, n.d.).

En el caso de ABS, la adición del aditivo basado en SAN generó un aumento en la resistencia a la iniciación de fisura (w_e), pero no tuvo un impacto significativo en la resistencia a la propagación de fisura (βw_p). Este comportamiento podría atribuirse al efecto plastificante del aditivo, que incrementa la movilidad de las cadenas poliméricas y favorece una mayor disipación de energía durante el proceso de fractura. Estos resultados son coherentes con lo señalado en la literatura, donde indica que la adición de plastificante puede aumentar la tenacidad del material (Zhao et al., 2017).

En el caso del PP, la incorporación de MB no produce un cambio significativo en la resistencia al inicio de la fisura (w_e), pero genera una ligera disminución en la resistencia a su propagación (βw_p). La adhesión interfacial en los compuestos poliméricos influye significativamente en las propiedades como la capacidad de absorción de energía (Murmu et al., 2022). En este sentido, la resistencia del enlace interfacial es un factor determinante, y su optimización resulta fundamental para mejorar el desempeño mecánico del sistema (Ding et al., 2017). La concentración de esfuerzos en la interfaz se origina debido a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de los aditivos y las fases de la matriz (Kardos, 1985). En este caso, el coeficiente de expansión térmica del SAN es de $55,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Mahesh Kumar et al., 2018), mientras que para el PP es de $90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Rosales, 2020)). La disminución observada en βw_p sugiere que la interfase podría actuar como concentrador de tensiones, lo que favorece la propagación de fisuras una vez iniciadas.

4.2.3. Impacto biaxial

Existe un interés creciente en evaluar el comportamiento mecánico de los polímeros a altas velocidades de carga. Esto se debe principalmente a dos factores: en primer lugar, sus mecanismos de deformación, y por lo tanto sus propiedades mecánicas, son altamente sensibles a la velocidad de carga (Gensler et al., 2000); en segundo lugar, estos materiales suelen estar expuestos a sollicitaciones dinámicas en aplicaciones prácticas, como los

componentes automotrices (Chen, Lu, & Cheng, 2002). La resistencia al impacto se define como la capacidad de un material para soportar la rotura bajo cargas de choque o tensiones aplicadas a alta velocidad. En los polímeros, esta propiedad está directamente asociada a su tenacidad, entendida como la capacidad de absorber energía antes de fracturarse (Rosales, 2020). En este contexto, los ensayos de impacto instrumentados, como la prueba de impacto con *falling weight*, constituyen una herramienta esencial para caracterizar la respuesta de materiales a cargas de corta duración (Wnuk et al., 1981).

4.2.3.1. Procedimiento experimental

Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina de impacto instrumentado Fractovis Ceast, *Falling weight* (Laboratorio de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina) (Figura 4-18) siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D3763-02. Se llevaron a cabo ensayos de impacto instrumentado de dardo sobre discos. Este método fue seleccionado debido a su capacidad para identificar posibles fenómenos de fragilización o fractura incluso en ausencia de defectos de gran tamaño, además de reproducir de manera representativa el comportamiento real de los materiales procesados bajo diversas condiciones de tensión (Bucknall, 2000). Se empleó un soporte con un diámetro interno de 40 mm que permitía lograr un empotramiento de las muestras durante el procedimiento. El impactador utilizado fue de tipo dardo, equipado con una punta semiesférica de 12.7 mm de diámetro, diseñada para establecer contacto puntual con la probeta, y un peso total de 28.49 kg. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (23 ± 2) °C y con una velocidad de impacto de 1 m/s. Para cada muestra, se ensayaron un mínimo de 5 probetas, y se midió el espesor de cada una de ellas con un micrómetro antes de cada prueba.



Figura 4-18. Máquina para ensayo de impacto instrumentado Ceast Fractovis Ceast Falling Weight.

A partir del ensayo, se puede obtener la energía de perforación (U/B) relacionada con el espesor (B) de los materiales analizados, mediante la energía absorbida durante el evento de impacto (U). Esta energía se determina por la integración numérica de las curvas carga-desplazamiento registradas en el ensayo. La resistencia máxima del disco, se evalúa como:

$$\sigma_d = 2.5 \frac{P_{max}}{B^2} \quad [\text{Ecuación 4.12}]$$

donde P_{max} es la carga máxima alcanzada en el ensayo. Por otro lado, el módulo del disco, E_d , se calcula como:

$$E_d = 0.145 (1 - \nu^2) \left(\frac{\Delta P}{\Delta x} \right) \frac{D^2}{B^3} \quad [\text{Ecuación 4.13}]$$

donde ν es el coeficiente de Poisson, $\frac{\Delta P}{\Delta x}$ es la pendiente inicial de la curva carga-desplazamiento y D es el diámetro del disco. Para caracterizar la deformación elástica y fluencia plástica bajo condiciones de impacto de los materiales estudiados, se utilizó el parámetro de relación dúctil, DR , propuesto por Fowler and Baker (Fowler & Baker, 1988) y modificado por Liu y Baker (Liu & Baker, 1991):

$$DR = \frac{(U_t - U_m)}{U_t} \quad [\text{Ecuación 4.14}]$$

donde $U_t - U_m$ es la energía de deformación plástica después de la fluencia, U_m es la energía absorbida hasta la fuerza máxima, y U_t es la energía total absorbida durante el ensayo. $D.R.$ es el porcentaje relativo entre la energía absorbida en deformación plástica respecto de la energía total de impacto. Este parámetro es una indicación de la “ductilidad” del polímero. Para un material idealmente frágil que no exhibe plasticidad, el U_t es igual a U_m y el DR es igual a cero. Para un material idealmente dúctil que exhibe poca elasticidad, el $U_t \gg U_m$ y $D.R.$ se acerca a uno. Los valores de los materiales viscoelásticos generales están entre cero y uno (Pettarin et al., 2009).

La medición del $D.R.$ está influenciada por muchos factores, como la geometría de la probeta, la velocidad de impacto (energía), la temperatura de impacto, la atmósfera circundante y el procesamiento de las muestras, entre otros. Aunque el $D.R.$ no es un parámetro intrínseco del material, es útil para clasificar la ductilidad de los materiales poliméricos en condiciones de prueba particulares (Liu & Baker, 1991).

4.2.3.2. Resultados y discusión

Las curvas típicas carga-desplazamiento registradas bajo condiciones de impacto biaxial correspondientes al ABS y PP en su estado puro, así como en sus variantes modificadas con MB se muestran en la Figura 4-19. A partir de dichas curvas, se calculó la resistencia máxima, el módulo dinámico y la relación dúctil. Los valores correspondientes se resumen en la Tabla 4-4.

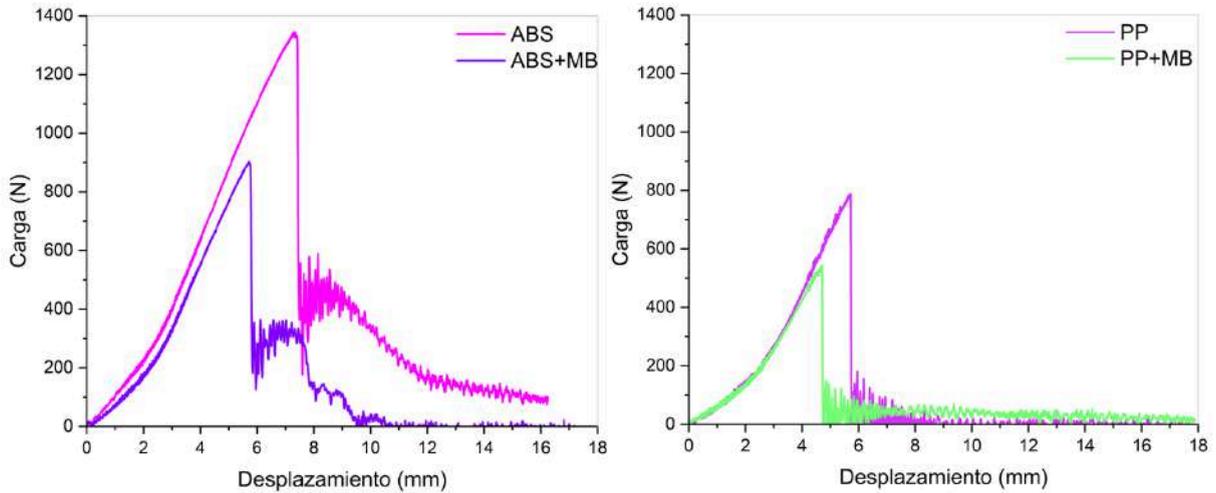


Figura 4-19. Curvas típicas carga-desplazamiento bajo condiciones de impacto biaxial, para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

Las curvas carga-desplazamiento muestran una etapa inicial de aumento progresivo de la carga hasta alcanzar un valor máximo, seguida de una caída abrupta. Sin embargo, se observan diferencias en la magnitud de la carga máxima y en la pendiente del descenso al comparar los materiales en su estado puro y con aditivo. Estos resultados indican una clara influencia de la composición en el comportamiento mecánico de las muestras.

Muestra	U/B (J/mm)	Resistencia máxima (MPa)	Módulo (GPa)	Relación dúctil
ABS	3.8 ± 0.3	1231 ± 90	13 ± 1	0.43 ± 0.12
AMS+MB	2.4 ± 0.4	1170 ± 346	12 ± 2	0.47 ± 0.18
PP	1.6 ± 0.7	1313 ± 230	13 ± 2	0
PP+MB	1.2 ± 0.4	1059 ± 156	11 ± 2	0

Tabla 4-4. Propiedades mecánicas bajo condiciones de impacto biaxial para las muestras de ABS y PP puros, y con aditivo.

En el caso del ABS, tanto la muestra pura como la modificada con MB presentaron blanqueamiento debido al estrés generado por el impacto, como se puede ver en la Figura 4-20. Un efecto similar fue reportado en ensayos de impacto biaxial instrumentado en

muestras de polietileno lineal de baja densidad (LDPE) (Liu & Baker, 1991). Por otra parte, la incorporación del aditivo basado en SAN generó una disminución en la resistencia máxima y en el módulo de elasticidad. Sin embargo, esta reducción fue moderada, y la mezcla mostró un aumento en la ductilidad, lo que permitió una mayor deformación antes de la fractura. Este comportamiento podría estar vinculado al efecto plastificante del aditivo, el cual, debido a su menor peso molecular, posiblemente interactúa mediante enlaces secundarios con las cadenas poliméricas, incrementando el volumen libre del sistema. Como consecuencia, se favorece la movilidad de las macromoléculas y se incrementa la capacidad de deformación del material (Reinecke et al., 2011). Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura, donde se indica que la adición de pequeñas cantidades de plastificante puede promover un aumento en la ductilidad (Zhao et al., 2017). Sin embargo, a pesar de la mayor capacidad de deformación, la disminución en la resistencia y el módulo condujo a una reducción en la capacidad total de absorción de energía del material.

La mayoría de las probetas de PP puro y su variante con aditivo presentaron un anillo blanquecino que rodeaba la zona impactada, mientras que, la región interior permaneció transparente, como se puede observar en la Figura 4-20. Tanto el PP puro como su mezcla mostraron un comportamiento completamente frágil ($DR=0$), sin capacidad de deformación significativa antes de la fractura. Además, se observó una reducción pronunciada de la resistencia máxima y el módulo del PP con la adición de MB, lo que podría atribuirse a una disminución en la rigidez del material. La rigidez está relacionada, entre otros factores, con la cristalinidad del material (Murmur et al. 2022). Los valores inferiores obtenidos en estas propiedades para el PP con aditivo son consistentes con la disminución en el grado de cristalinidad reportado en la Tabla 2-4 de la sección 2.2.2 *Capítulo 2*. Por otro lado, se ha señalado en la literatura que las propiedades mecánicas de las mezclas poliméricas dependen en gran medida de la calidad de la interfaz entre las fases constituyentes (Pettarin et al., 2009). En este sentido, dado que el SAN y el PP son polímeros incompatibles (Radonjic & Musil, 1995), la adhesión interfacial es deficiente, lo que impide una transferencia de carga adecuada entre las fases (Zhou et al., 2015). En consecuencia, esta limitada cohesión interfacial podría explicar la disminución de las propiedades al impacto, incluida la reducción

de la resistencia al impacto (energía de perforación). Este comportamiento es consistente con estudios previos donde se observó una reducción en la resistencia al impacto con entalla de mezclas PP/SAN a medida que aumentaba la concentración de SAN, lo que se atribuyó a la falta de compatibilidad entre ambos componentes y, por ende, a una pobre cohesión en la interfaz (Radonjic & Musil, 1995).

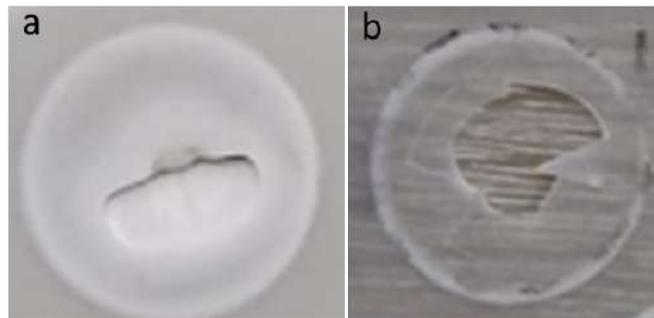


Figura 4-20. Probetas sometidas a impacto: (a) ABS y (b) PP.

4.3. Conclusiones parciales

En cuanto al ensayo en nanoescala, los valores de dureza y módulo se encuentran dentro del rango correspondiente a las muestras de ABS y PP puros, considerando los errores experimentales. Por lo tanto, no es posible establecer una conclusión clara a partir del ensayo de nanoindentación.

Respecto al comportamiento a macroescala, se observó una disminución de las propiedades en tracción e impacto para el ABS con aditivo, lo que se atribuyó a un efecto plastificante, dado el menor peso molecular en comparación con la matriz. Sin embargo, dicho efecto también condujo a un incremento en la tenacidad del material. El PP mostró una disminución en las propiedades a tracción, fractura e impacto al incorporar MB al sistema, lo que se atribuyó principalmente a la baja adhesión entre las fases producto de su incompatibilidad. Asimismo, la reducción de ciertas propiedades se asoció a la menor rigidez del material, como consecuencia de la disminución de la cristalinidad.

Capítulo 5

5. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJOS A FUTURO

En este capítulo se presentan las conclusiones generales y se proponen posibles trabajos a futuro respecto a lo realizado en el presente proyecto final.

5.1. Conclusiones generales

En este proyecto final se evaluó el impacto de la incorporación de un aditivo antirayado, basado en SAN, en matrices de ABS y PP, materiales comúnmente utilizados en autopartes para la industria de motos. Se llevaron a cabo ensayos termo-químicos, mecánicos y tribológicos, con el objetivo de determinar la viabilidad técnica de esta modificación.

En el caso del ABS con aditivo, el análisis por FTIR evidenció interacciones entre los componentes, lo que sugiere una cierta compatibilidad, mientras que el DSC no mostró cambios significativos en la temperatura de transición vítrea, lo que es coherente con un comportamiento miscible. Por otro lado, en el PP no se detectaron interacciones mediante FTIR, y el DSC reveló una disminución en el grado de cristalinidad y en la temperatura de fusión, esto último probablemente debido a una incompatibilidad entre las fases.

En lo que respecta al comportamiento tribológico, se observó una disminución del coeficiente de fricción a escala local (nanorayado) del ABS al agregarle el MB. Sin embargo, no se registró una diferencia significativa en este parámetro para el PP con aditivo en comparación con el polímero puro. A escala global, el ensayo de *pin on disk* evidenció una disminución del coeficiente de fricción, lo que se atribuyó principalmente a las características de la técnica experimental empleada. Además, se registró un aumento en la tasa de desgaste tanto en ABS como en PP con aditivo. En el primer caso, este incremento se asoció al efecto plastificante del aditivo, mientras que en el segundo se vinculó a la limitada adhesión interfacial, producto de su incompatibilidad, y a la disminución de la rigidez del material.

La incorporación del aditivo no generó cambios locales en las propiedades mecánicas como en el módulo reducido y en la dureza evaluadas por nanoindentación. En los ensayos de tracción e impacto, se observó una disminución generalizada en las propiedades mecánicas globales tanto para el ABS como para el PP al agregarles el MB. En cuanto al

comportamiento a fractura, se registró un aumento en la resistencia a la iniciación de fisura para el ABS con aditivo, mientras que en el caso del PP se evidenció una leve reducción en la resistencia a la propagación de fisura. Estos resultados se atribuyeron, principalmente, al efecto plastificante del aditivo en la matriz de ABS y su compatibilidad, y a la baja adhesión interfacial en el sistema PP modificado con MB, respectivamente.

Se estima que las variaciones en las propiedades obtenidas para ambos sistemas poliméricos se deben a las diferencias de la naturaleza de las matrices poliméricas. En el caso del ABS se trata de un polímero termoplástico amorfo, mientras que el PP es un termoplástico semicristalino.

En resumen, en el caso del ABS, la incorporación del aditivo antirayado incrementó la tenacidad a la fractura y redujo el coeficiente de fricción en la nanoescala; sin embargo, provocó una disminución en otras propiedades mecánicas. Por otro lado, en el PP, la adición de MB disminuyó la mayoría de las propiedades mecánicas y no generó una mejora en el comportamiento superficial, lo que impidió que cumpliera con su función principal de mejorar la resistencia al rayado. A partir de estos resultados se puede concluir que resulta necesario el desarrollo específico de cada aditivo teniendo en cuenta tanto la naturaleza química como la morfología del polímero a modificar.

5.2. Trabajos a futuro

A partir de los resultados obtenidos en este proyecto, se identifican nuevas oportunidades para investigaciones futuras que podrían completar y ampliar los avances logrados. La continuación del presente trabajo se plantea de la siguiente forma:

- **Completar el análisis del efecto plastificante del aditivo en la matriz de ABS**

Investigar los mecanismos responsables de la disminución observada en ciertas propiedades mecánicas del ABS modificado, mediante estudios reológicos y análisis de

dinámica molecular, como el análisis mecánico dinámico (DMA), con el fin de comprender en profundidad la interacción entre el aditivo y la matriz.

- **Evaluar distintas formulaciones del aditivo basado en SAN**

Estudiar cómo variaciones en la composición del aditivo basado en SAN, como la relación estireno/acrilonitrilo o el peso molecular, afectan su compatibilidad con las matrices poliméricas estudiadas y su influencia sobre el equilibrio entre resistencia al rayado y propiedades mecánicas.

- **Estudiar del comportamiento frente al envejecimiento acelerado**

Analizar cómo afecta el envejecimiento por exposición a radiación UV, humedad y temperatura al rendimiento del aditivo y al conjunto del material, con el fin de predecir su durabilidad a lo largo del tiempo.

REFERENCIAS

- Abdelrazek, E. M., Hezma, A. M., El-khodary, A., & Elzayat, A. M. (2016). Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(1), 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2015.06.001>
- Anderson, T. L. (2017). *Fracture mechanics: Fundamentals and applications* (4th ed.). CRC Press.
- ASTM. (1999). ASTM D5045-99: *Standard test methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials*. ASTM International.
- ASTM. (2002). ASTM D3763-02: *Standard test method for high speed puncture properties of plastics*. ASTM International.
- ASTM. (2003). ASTM D638-03: *Standard test method for tensile properties of plastics*. ASTM International.
- ASTM International. (2021). ASTM G40-21: *Standard terminology relating to wear and erosion*.
- ASTM International. (2017). ASTM G99-17: *Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus*
- Bano, S., Iqbal, T., Ramzan, N., & Farooq, U. (2021). Study of surface mechanical characteristics of ABS/PC blends using nanoindentation. *Processes*, 9(4), 637. <https://doi.org/10.3390/pr9040637>
- Bárány, T., Czigány, T., & Karger-Kocsis, J. (2010). Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review. *Progress in Polymer Science*, 35(10), 1257–1287. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.001>
- Borovanska, I., Dobрева, T., Benavente, R., Djoumalisky, S., & Kotzev, G. (2012). Quality assessment of recycled and modified LDPE/PP blends. *Journal of Elastomers & Plastics*, 44(6), 479–497. <https://doi.org/10.1177/0095244312441731>
- Briscoe, B. J., Pelillo, E., & Sinha, S. K. (1996). Scratch hardness and deformation maps for polycarbonate and polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, 36(24), 2996–3005. <https://doi.org/10.1002/pen.10702>
- Brostow, W., Hagg Lobland, H. E., & Khoja, S. (2015). Brittleness and toughness of polymers and other materials. *Materials Letters*, 159, 478–480. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.047>
- Browning, R., Lim, G. T., Moyse, A., Sun, L., & Sue, H. (2006). Effects of slip agent and talc surface-treatment on the scratch behavior of thermoplastic olefins. *Polymer Engineering & Science*, 46(5), 601–608. <https://doi.org/10.1002/pen.20507>
- Bucknall, C. (2000). *Polymer blends, Vol. 2: Performance*. Wiley & Sons.

- Centre de Materials, University of Barcelona. (n.d.). *Materials*. University of Barcelona. <http://www.ub.edu/cmematerials/es/materials>
- Chen, W., Lu, F., & Cheng, M. (2002). Tension and compression tests of two polymers under quasi-static and dynamic loading. *Polymer Testing*, 21(2), 113–121. [https://doi.org/10.1016/s0142-9418\(01\)00055-1](https://doi.org/10.1016/s0142-9418(01)00055-1)
- Chivatanasoonorn, V., Aoki, N., & Kotaki, M. (2012). Effect of scratch velocity on scratch behavior of injection-molded polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(4), 2861–2866. <https://doi.org/10.1002/app.36432>
- Clutton, E. Q. (2000). ESIS TC4 experience with the essential work of fracture method. In *European Structural Integrity Society* (pp. 187–199). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/s1566-1369\(00\)80018-7](https://doi.org/10.1016/s1566-1369(00)80018-7)
- Costantino, A. (2020). *Relación procesamiento/estructura/desempeño de piezas complejas inyectadas de polipropileno y sus compuestos de aplicación en la industria automotriz*. INTEMA.
- Ding, S., Yu, S., Zhu, X., Xie, S., Sun, R., Liao, W.-H., & Wong, C.-P. (2017). Enhanced breakdown strength of polymer composites by low filler loading and its mechanisms. *Applied Physics Letters*, 111(15). <https://doi.org/10.1063/1.4998271>
- Dutta, A. (2017). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (pp. 73–93). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-46140-5.00004-2>
- Ezzeddine, R., Elfefri, K., Marcos-Fernández, Á., & Samet, B. (2024). Optimization of physical and mechanical properties of PC/ABS/PMMA blends by mixture design approach. *Polymer International*, 73(12), 1030–1040. <https://doi.org/10.1002/pi.6681>
- Fowler, M. W., & Baker, W. E. (1988). Rubber toughening of polystyrene through reactive blending. *Polymer Engineering & Science*, 28(21), 1427–1433. <https://doi.org/10.1002/pen.760282112>
- Friedrich, K., Sue, H. J., Liu, P., & Almajid, A. A. (2011). Scratch resistance of high performance polymers. *Tribology International*, 44(9), 1032–1046. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.04.008>
- Gdoutos, E., & Konsta-Gdoutos, M. (2024). Tensile testing. In *Solid Mechanics and Its Applications* (pp. 1–34). Springer Nature Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-031-45990-0_1
- Gensler, R., Plummer, C. J. G., Grein, C., & Kausch, H.-H. (2000). Influence of the loading rate on the fracture resistance of isotactic polypropylene and impact modified isotactic polypropylene. *Polymer*, 41(10), 3809–3819. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(99\)00593-5](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(99)00593-5)

- Hatwalne, M. R., & Joshi, P. (2013). Evaluation of anti scratch additives on polypropylene compound. *SAE Technical Paper Series*. SAE International. <https://doi.org/10.4271/2013-01-1391>
- ISO. (2002). ISO 14577-1: *Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part 1: Test method*. International Organization for Standardization.
- Jabarin, S. A., Majdzadeh-Ardakani, K., & Lofgren, E. A. (2016). Crystallization and melting behavior in polymer blends. En *Encyclopedia of Polymer Blends* (pp. 135–190). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527653966.ch2>
- Jmal, H., Bahlouli, N., Wagner-Kocher, C., Leray, D., Ruch, F., Munsch, J.-N., & Nardin, M. (2018). Influence of the grade on the variability of the mechanical properties of polypropylene waste. *Waste Management*, 75, 160–173. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.006>
- Kanlı, E., Parmaksız, F., Koçar, O., Mert, F., & Anaç, N. (2024). Effect of dimensional differences on tensile strength in tensile test specimens. *Gazi Journal of Engineering Sciences*, 10(3), 619–631. <https://doi.org/10.30855/gmbd.0705ar13>
- Kardos, J. L. (1985). The role of the interface in polymer composites — Some myths, mechanisms, and modifications. En *Molecular Characterization of Composite Interfaces* (pp. 1–11). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-662-29084-2_1
- Karger-Kocsis, J. (2000). Microstructural and molecular dependence of the work of fracture parameters in semicrystalline and amorphous polymer systems. En *European Structural Integrity Society* (pp. 213–230). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/s1566-1369\(00\)80020-5](https://doi.org/10.1016/s1566-1369(00)80020-5)
- Karger-Kocsis, J., & Mouzakis, D. E. (1999). Effects of injection molding–induced morphology on the work of fracture parameters in rubber-toughened polypropylenes. *Polymer Engineering & Science*, 39(8), 1365–1374. <https://doi.org/10.1002/pen.11525>
- Khruschov, M. M. (1967). Resistance of metal to wear by abrasion as related to hardness. En *Proceedings of the Conference on Lubrication and Wear* (pp. 635–639). Institution of Mechanical Engineers.
- Korigodskii, A. A., Zhirnov, A. E., Kecheqyan, A. S., & Zezin, S. B. (2022). Transparent polymer blends of poly(methyl methacrylate) and poly(propylene glycol). *Polymers*, 14(11), 2171. <https://doi.org/10.3390/polym14112171>
- Krache, R., & Debah, I. (2011). Some mechanical and thermal properties of PC/ABS blends. *Materials Sciences and Applications*, 2(5), 404–410. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.25052>
- Krawczak, P. (2021). Automotive plastics: What future is there for polymers in tomorrow's electric and autonomous vehicles? *Express Polymer Letters*, 15(4), 288. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2021.25>

- Li, J., Jia, Y., Li, T., Zhu, Z., Zhou, H., Peng, X., & Jiang, S. (2020). Tensile behavior of acrylonitrile butadiene styrene at different temperatures. *Advances in Polymer Technology*, 2020, 8946591. <https://doi.org/10.1155/2020/8946591>
- Li, J., Shanks, R. A., & Long, Y. (2000). Mechanical properties and morphology of polyethylene-polypropylene blends with controlled thermal history. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(7), 1151–1164. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(20000516\)76:7<1151::aid-app19>3.0.co;2-h](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(20000516)76:7<1151::aid-app19>3.0.co;2-h)
- Liao, Y., Wu, X., Peng, X., Zhou, Z., Wu, J., Wu, F., Jiang, T., Chen, J., Zhu, L., & Yi, T. (2019). Enhancing the mechanical and thermal properties of polypropylene composite by encapsulating styrene acrylonitrile with ammonium polyphosphate. *BMC Chemistry*, 13(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/s13065-019-0534-6>
- Liao, Y., Wu, X., Zhu, L., & Yi, T. (2018). Synthesis and properties of novel styrene acrylonitrile/polypropylene blends with enhanced toughness. *Chemistry Central Journal*, 12(1), 1–8. <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0447-9>
- Liu, T. M., & Baker, W. E. (1991). Instrumented dart impact evaluation of linear low density polyethylene at controlled impact energy. *Polymer Engineering & Science*, 31(10), 753–763. <https://doi.org/10.1002/pen.760311011>
- Mahesh Kumar, R., Rajini, N., Mayandi, K., Gnanaguru, M., & Jasim Farid, S. H. (2018). Investigation on thermal properties of styrene acrylonitrile (SAN) matrix with polytetrafluoroethylene (PTFE) particle reinforced composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 390, 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/390/1/012003>
- Martinez, A. B., Gamez-Perez, J., Sanchez-Soto, M., Velasco, J. I., Santana, O. O., & Li Maspocho, M. (2009). The essential work of fracture (EWF) method – Analyzing the post-yielding fracture mechanics of polymers. *Engineering Failure Analysis*, 16(8), 2604–2617. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2009.04.027>
- Marturano, V., Cerruti, P., & Ambrogi, V. (2017). Polymer additives. *Physical Sciences Reviews*, 2(6). <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0130>
- McKeen, L. W. (2010). Introduction to the tribology of plastics and elastomers. En *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers* (pp. 25–38). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-096450-8.00002-8>
- Mehra, P., Tarannum, S., & Jain, K. (2025). Polymer blends and additives. En *Polymers for Oral Drug Delivery Technologies* (pp. 787–809). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-13774-7.00020-7>
- Mehrabi Mazidi, M., Hosseini, F. S., Berahman, R., Shekoochi, K., & Basseri, G. (2016). Phase morphology, thermal, thermomechanical and interfacial properties of PP/SAN/SBS blend systems. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(3), 254–267. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1211697>

- Moghbelli, E., Browning, R. L., Boo, W.-J., Hahn, S. F., Feick, L. J. E., & Sue, H.-J. (2008). Effects of molecular weight and thermal history on scratch behavior of polypropylene thin sheets. *Tribology International*, 41(5), 425–433. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.09.008>
- Monfared, A. R., Rezaei, S., Rahman, S. S., Nakamura, Y., Zaoui, A., Omranpour, H., Lee, P. C., & Park, C. B. (2024). Unleashing the power of SAN: Innovative in situ fibrillation and moisture-crosslinking techniques yield stronger, tougher, and greener material than ABS. *Composites Part B: Engineering*, 268, 111103. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.111103>
- Morent, R., De Geyter, N., Leys, C., Gengembre, L., & Payen, E. (2008). Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. *Surface and Interface Analysis*, 40(3–4), 597–600. <https://doi.org/10.1002/sia.2619>
- Motyakin, M. V., & Schlick, S. (2006). ESR imaging and FTIR study of thermally treated poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) containing a hindered amine stabilizer: Effect of polymer morphology, and butadiene and stabilizer content. *Polymer Degradation and Stability*, 91(7), 1462–1470. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.011>
- Murmu, U. K., Adhikari, J., Naskar, A., Dey, D., Roy, A., Ghosh, A., & Ghosh, M. (2022). Mechanical properties of crystalline and semicrystalline polymer systems. En *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers* (pp. 917–927). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820352-1.00248-0>
- Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6), 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/jmr.1992.1564>
- Ovsik, M., Fucikova, K., Manas, L., & Stanek, M. (2024). Influence of polymer flow on polypropylene morphology, micro-mechanical, and tribological properties of injected part. *Lubricants*, 12(6), 202. <https://doi.org/10.3390/lubricants12060202>
- Petrovich, J. (2015). *FTIR and DSC of polymer films used for packaging: LLDPE, PP and PVDC*. SHAPE American High School, 1–13.
- Pettarin, V., Fasce, L., Pita, V. R., Dias, M. L., & Frontini, P. (2009). Thermal degradation behavior, permeation properties and impact response of polyethylene/organo-montmorillonite/(ethylene methacrylic acid) ternary nanocomposites. *Composite Interfaces*, 16(2–3), 201–218. <https://doi.org/10.1163/156855409x402885>
- Pirizadeh, M., Azdast, T., Rash Ahmadi, S., Mamaghani Shishavan, S., & Bagheri, A. (2014). Friction stir welding of thermoplastics using a newly designed tool. *Materials & Design*, 54, 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.08.053>

- Potter, K. (2024). Nanoparticle-reinforced polymer composites: Enhancing strength, toughness, and wear resistance. *Journal of Material Science and Technology*.
- Radonjic, G., & Musil, V. (1995). Modification of PP/SAN blends. *Kovine Zlitine Tehnologije*, 29(1/2), 243–246. <http://www.dlib.si>
- Radu Emil Maries G., & Chira, D. (2012). Influence of processing temperatures of acrylonitrile butadiene styrene (ABS), polyamide 6.6 (PA 6.6) and polyoxymethylene (POM) on some mechanical properties when injecting items used in the automotive industry based on mechanical resistance tests.
- Reinecke, H., Navarro, R., & Pérez, M. (2011). Plasticizers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst245.pub2>
- Rosales, C. (2020). *Estrategias para la optimización del comportamiento mecánico de mezclas de polipropileno y polietileno reciclados*. INTEMA.
- Sahin, S., & Yayla, P. (2005). Effects of processing parameters on the mechanical properties of polypropylene random copolymer. *Polymer Testing*, 24(8), 1012–1021. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.07.010>
- Sánchez-Valdes, S., Ramos-de Valle, L. F., & Manero, O. (2013). Polymer blends. En E. Saldivar-Guerra & E. Vivaldo-Lima (Eds.), *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing* (1.^a ed., cap. 27, pp. 505–517). John Wiley & Sons.
- Sinha, S. K., Chong, W. L. M., & Lim, S.-C. (2007). Scratching of polymers—Modeling abrasive wear. *Wear*, 262(9–10), 1038–1047. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.10.017>
- Sri, K. B., & Shailaja, G. S. V. (2021). Thermo gravimetry-differential scanning calorimetry-mass spectroscopy—A review. *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, 6–9. <https://doi.org/10.22159/ijcpr.2021v13i5.1883>
- Srivastava, V., & Srivastava, R. (2013). *Advances in automotive polymer applications and recycling*. Motilal Nehru National Institute of Technology.
- Tayebi, N., Polycarpou, A. A., & Conry, T. F. (2004). Effects of substrate on determination of hardness of thin films by nanoscratch and nanoindentation techniques. *Journal of Materials Research*, 19(6), 1791–1802. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.0233>
- Wang, B., Huang, H.-X., & Guan, W.-S. (2015). Squeeze flow-induced hierarchical morphology in microinjection compression molded thin-walled plates of PP/SAN blend and its nanocomposite with halloysite nanotubes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54(8), 814–821. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.974190>
- Williams, J. G. (1977). Fracture mechanics of polymers. *Polymer Engineering & Science*, 17(3), 144–149. <https://doi.org/10.1002/pen.760170303>
- Wnuk, A. J., Ward, T. C., & McGrath, J. E. (1981). Design and application of an instrumented falling weight impact tester. *Polymer Engineering & Science*, 21(6), 313–324. <https://doi.org/10.1002/pen.760210602>

- Wong, M., Lim, G. T., Moyses, A., Reddy, J. N., & Sue, H.-J. (2004). A new test methodology for evaluating scratch resistance of polymers. *Wear*, 256(11–12), 1214–1227. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2003.10.027>
- Wu, W., & Wang, Y. (2020). Physical and thermal properties of high-density polyethylene film modified with polypropylene and linear low-density polyethylene. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 59(4), 213–222.
- Yang, J., Li, B., Liu, J., Tu, Z., & Wu, X. (2024). Application of additive manufacturing in automobile industry: A mini review. *MDPI AG*. <https://doi.org/10.20944/preprints202405.0532.v1>
- Yang, M., Wang, K., Ye, L., Mai, Y.-W., & Wu, J. (2003). Low density polyethylene-polypropylene blends: Part 1 - Ductility and tensile properties. *Plastics, Rubber and Composites*, 32(1), 21–26. <https://doi.org/10.1179/146580103225009112>
- Young, R. J., & Lovell, P. A. (2011). *Introduction to polymers* (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439894156>
- Zechel, R., Eberslender, H., Trautmann, H., Schütz, M., Clerici, V., Läßle, W., Meixner, R., Holinski, R., & Lonsky, P. (1995). *Molykote* (pp. 6–42). Molykote and Krafft S.A.
- Zhao, Y., Liu, J., Li, X., Lu, Y., & Wang, S.-Q. (2017). How and why polymer glasses lose their ductility due to plasticizers. *Macromolecules*, 50(5), 2024–2032. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02158>
- Zhou, W., Xiao, J., Liu, F., & Qin, S. (2015). Effects of poly(styrene-co-maleic anhydride) on the performance of LGF/TPU/ABS composites. *Science and Engineering of Composite Materials*, 23(5), 475–480. <https://doi.org/10.1515/secm-2014-0343>
- Zmitrowicz, A. (2006). Wear patterns and laws of wear: A review.
- Zum Gahr, K. H. (1987). *Microstructure and wear of materials* (Tribology Series, Vol. 10). Elsevier.
- Zum Gahr, K. H. (1988). Modelling of two-body abrasive wear. *Wear*, 124(1), 87–103. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(88\)90171-5](https://doi.org/10.1016/0043-1648(88)90171-5)