

Poliestireno

FRACTURA DE MEZCLAS DE PS Y SBS

M.L.L. MasPOCH, R. Diaz, A.B. Martinez Benasat

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Lab. Materiales Plásticos. E.T.S. Ingenieros Industriales de Barcelona. Universidad Politécnica de Cataluña. Avda. Diagonal 647, 08028 BARCELONA.

Resumen.- Se ha estudiado el comportamiento a la fractura del mismo poliestireno con distinto contenido en lubricante, y su posterior mezcla con un copolímero SBS en bloque.

Abstract.- It has been studied both, the fracture behaviour of the same polystyrene with lubricant contents, and the subsequent blending with different weight fractions of a SBS block copolymer.

1. INTRODUCCION

El poliestireno (PS) es un termoplástico amorfo que se utiliza por sus buenas cualidades para el moldeo y por su transparencia, pero a temperatura ambiente se encuentra por debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g) y su comportamiento es frágil.

El PS cuando está solicitado a tracción presenta un mecanismo de deformación por crazing, mientras que a compresión el mecanismo es el de deformación por cedencia en bandas de cizalladura.

Las crazes no son verdaderas grietas sino regiones localizadas de material deformado plásticamente, pero juegan un importante papel en la iniciación de la fractura, ya que la rotura de la craze cuando ésta ha alcanzado un tamaño determinado, da lugar a la propagación de la grieta.

Para crazes, se ha demostrado experimentalmente (1-3) la utilidad del criterio de fractura de Dougdale para zonas deformadas plásticamente en

forma de línea y que se encuentran en la punta de la grieta.

El PS presenta fractura frágil porque el mecanismo de absorción de energía que opera sólo lo hace en regiones localizadas alrededor de la punta de la grieta y los valores de G_{IC} medidos son casi enteramente el trabajo necesario para producir una craze o un manojito de crazes en la punta de la grieta.

Para incrementar la tenacidad es necesario aumentar el volumen en el que otro mecanismo de absorción de energía opera y al mismo tiempo limitar el crecimiento y ruptura de microvacíos y crazes para prevenir una prematura iniciación de la grieta (4-5).

Dispersando partículas de caucho en el PS se ha conseguido incrementar sustancialmente la tenacidad del PS. Originalmente la adición del caucho se realizó por mezcla mecánica, pero ello presen

taba problemas con la escasa adhesión en la interfase y también limitaba la cantidad de caucho a dispersar, pero posteriormente la adición del caucho se realizó solubilizándolo en el estireno monómero y así durante la polimerización tiene lugar el injerto y mediante la inversión de las fases se aumenta la fracción en volumen de partículas al contener éstas subinclusiones de PS, y así se obtienen los denominados poliestirenos de alto impacto (HIPS).

Para explicar el incremento de la tenacidad del PS por la adición de la segunda fase elastomérica, se han presentado varias teorías (4) pero para el HIPS hay evidencias (6) que las partículas de caucho actúan introduciendo una multiplicidad de concentradores de tensiones que originarán multiplicidad de crazes. Entonces habrán muchas grietas que se propagarán durante el proceso de fractura, además la perturbación de los campos de tensiones entre grietas vecinas harán que se enroquen con las partículas. Todo este proceso requiere mayor energía debido a la producción de muchas nuevas superficies y explica el emblanquecimiento y mayor elongación de los HIPS.

Sin embargo las diferentes morfologías que se pueden obtener mezclando o aleando copolímeros en bloque de estireno y butadieno con el PS pueden hacer actuar otros diferentes mecanismos de refuerzo de la tenacidad (5).

En este artículo se continúa la línea presentada anteriormente (3) de estudio de la fractura de mezclas de PS con copolímeros en bloque SBS en el que los bloques de estireno deben originar una buena adhesión en la interfase entre las partículas y la matriz. Además se caracterizan los PS utilizados, y se estudia la influencia del lubricante sobre los parámetros de fractura del PS.

2. MATERIALES

Se han utilizado dos grados distintos de poliestireno suministrados por BASF ESPAÑOLA S.A., que se caracterizan por tener prácticamente la misma distribución de masas moleculares (Tabla-1) pero mientras el grado K no contiene lubricante, el grado E tiene un 5.5%.

El SBS utilizado es un grado comercial de copolímero en bloque que nos fue suministrado por REPSOL.

MATERIAL	LUBRICANTE (%)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	Tg (°C)
PS-E	5.5	274000	135000	82.0
PS-K	0	300000	133000	107.4
SBS				-84.6
E-10		251000	117000	92.0
K-10		223000	89000	103.7
KII-10		231000	93000	-

Tabla-1. Características de los materiales.

3. DETALLES EXPERIMENTALES

Las mezclas se obtuvieron en una extrusora-granecedora adicionando a cada 100 gramos de PS grado E o K, 2.5, 5, 7.5, 10 g. de SBS obteniéndose así las mezclas E-2.5, E-5, E-7.5, E-10 y K-10. La mezcla K-10 se volvió a grancear obteniéndose así KII-10, mientras que E-0 y K-0 corresponden a los grados E y K sin mezclar con SBS.

Las temperaturas de transición vítrea (Tg) se obtuvieron por análisis térmico diferencial en un calorímetro METZLER.

Las masas moleculares medias en peso y en número (\bar{M}_w y \bar{M}_n) se determinaron por cromatografía de permeabilidad en gel en un cromatógrafo líquido WATERS. Los valores de las masas moleculares del E-10, K-10 y KII-10 corresponden al poliestireno extraído posteriormente de la mezcla.

Las probetas se obtuvieron por inyección en el molde de la figura 4 de la norma (7) ASTM D-647. Se utilizaron dos tipos de probetas, la probeta en forma de halterio tipo I según la norma (8) ASTM D-638 en los ensayos para determinar la tensión de cedencia en tracción, y la probeta en forma de barra prismática de 6.35*12.7*55.88 mm. que se obtuvo de cortar por la mitad la barra prismática obtenida del molde de inyección. Con estas últimas probetas que guardan las relaciones establecidas por el protocolo de norma (9) y utilizando una distancia entre apoyos de 50.8 mm. mediante el ensayo SENB se han obtenido los valores de K_{Ic} y G_{Ic}, y utilizando probetas sin entallar se calcularon los valores del límite elástico de tensión máxima a flexión en la cara de tracción. En las probetas entalladas, la entalla se agudizó con una hoja de afeitar.

La tensión de cedencia a compresión se ha determinado en el ensayo de compresión en deformación plana (10) siendo la anchura del soporte de compresión de 5 mm., las probetas prismáticas citadas anteriormente, que se utilizaron fueron previamente untadas con bisulfuro de molibdeno.

Los ensayos mecánicos se realizaron a 20°C de temperatura en una máquina universal de ensayos INSTRON a varias velocidades de separación de las mordazas.

4. INFLUENCIA DEL LUBRICANTE EN EL PS

En ambos poliestirenos, sin lubricante y con un 5.5% de lubricante, a compresión se deforman por bandas de cilladura a aproximadamente 45°, y a tracción se forman crazes cuyo número o densidad aumenta con la velocidad de deformación.

Las magnitudes de las propiedades mecánicas y de los parámetros de fractura tal como puede observarse en la figura-1, aumentan con la velocidad de deformación.

El poliestireno sin lubricante fue estudiado con profundidad en un artículo anterior (3), donde además se demostró la aplicabilidad del modelo de Dougdale.

La adición de lubricante disminuye la Tg del PS, disminuye las magnitudes de las tensiones de ce-

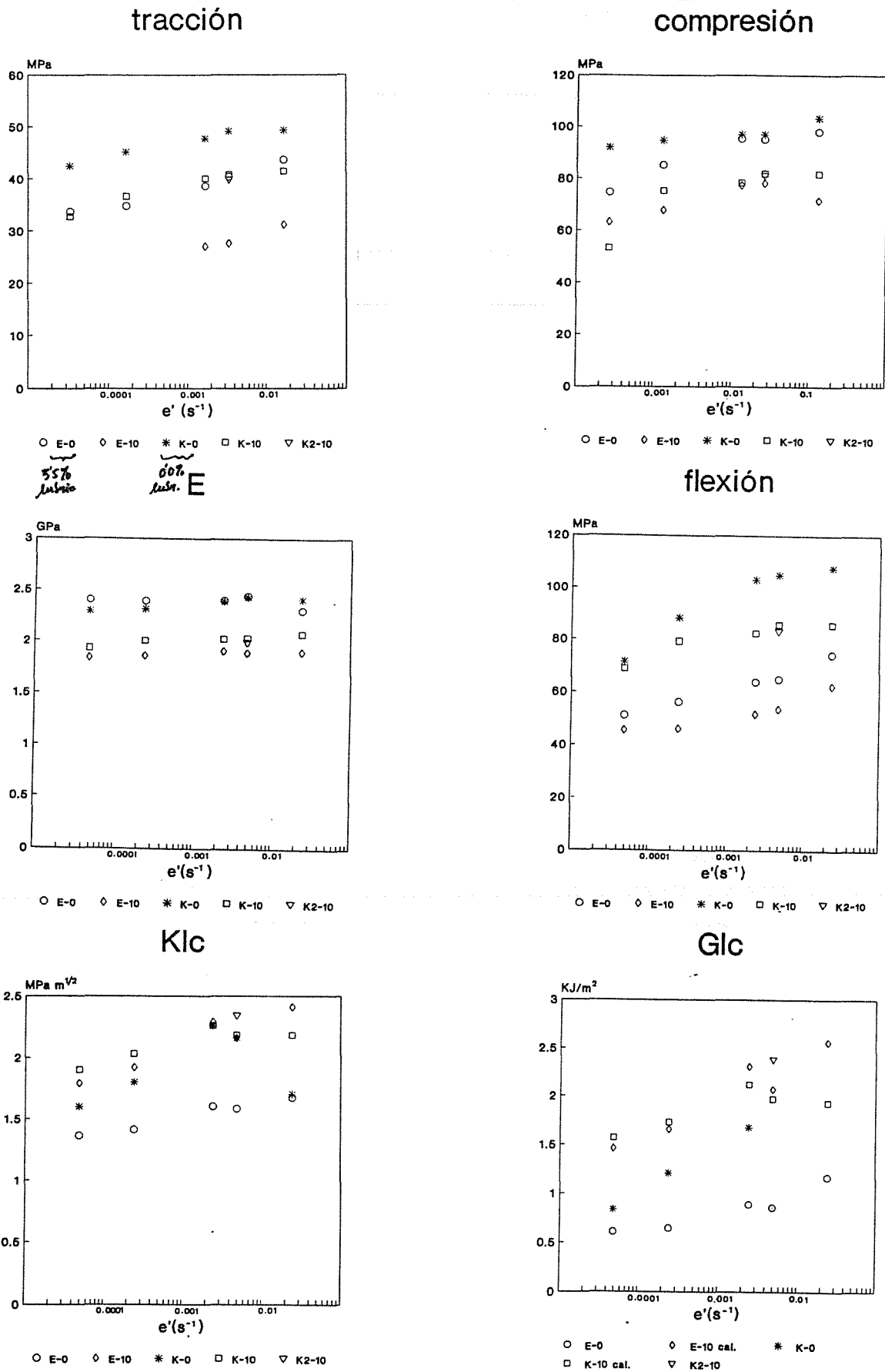


Figura-1. Valores obtenidos en función de la razón de deformación.

dencia a tracción, compresión y flexión, y tiene poca influencia en la magnitud del módulo elástico.

La observación visual de las probetas traccionadas, muestra que para una misma velocidad de formación, las que tienen más lubricante presentan una menor cantidad de crazes que aparentan ser más altas y no muy largas, mientras que en el PS sin lubricante se observa una muy alta densidad de crazes muy finas y largas que dan la impresión de casi tocarse. El PS al 5.5% de lubricante rompe en el punto de cedencia. El PS sin lubricante tiene un mayor alargamiento en el punto de cedencia, y después del punto de cedencia, el material se sigue alargando manteniéndose la carga casi constante, decae ligeramente. Ello indica que este último tendrá mayor tenacidad que el anterior. Las crazes empiezan a detectarse visualmente a una tensión entre un 10-20% menor que la tensión de cedencia.

En el ensayo SENB, a bajas velocidades de propagación, la grieta se inicia antes de su propagación inestable, y ello se confirma sobre la superficie de fractura donde la entalla inicial está seguida por una región de baja velocidad de propagación en el interior del craze, y termina con una región donde la grieta se ha propagado rápidamente por delante de la craze (3).

En el PS sin lubricante, se puede generar fácilmente una gran densidad de finas y largas crazes al agudizar la entalla, es decir, que puede formarse que puede formarse fácilmente un manojito de crazes en la punta de la grieta enromándola así y aumentando las magnitudes de los parámetros de la fractura. Además, a partir de una determinada velocidad de deformación durante el choque de la carga se producen manojos de crazes en la punta de la grieta causando el pico que se detecta en los gráficos de K_{Ic} y G_{Ic} de la figura-1 en el caso del PS sin lubricante.

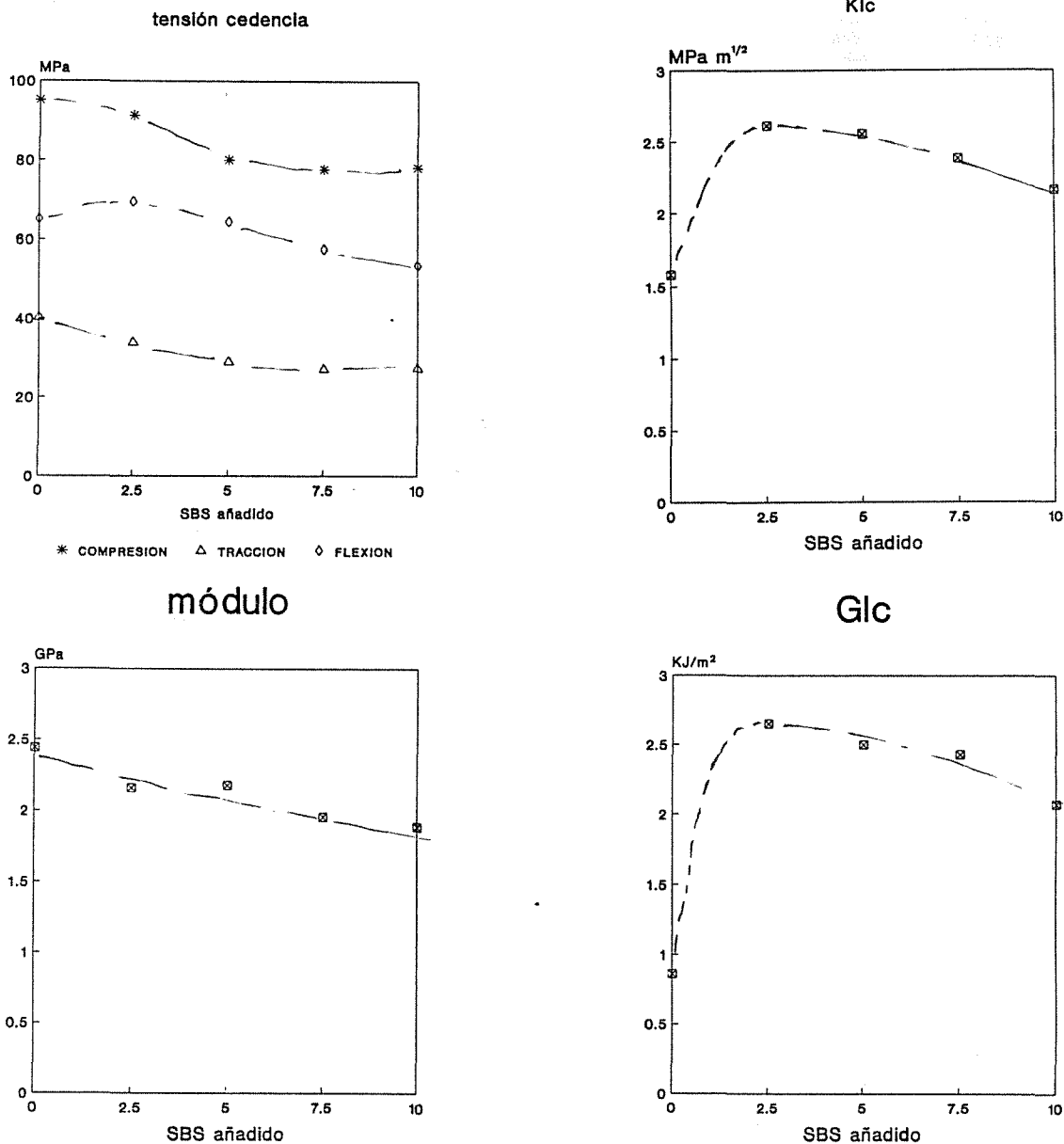


Figura-2. Mezclas de PS-E y SBS a 1 cm/min.

5. MEZCLAS DE PS Y SBS

En la figura-2 se representan los valores de las propiedades mecánicas y de K_{Ic} obtenidos experimentalmente. Los valores de G_{Ic} se han calculado a partir de los valores de K_{Ic} y E , obtenidos experimentalmente, y usando 0.4 como valor del coeficiente de Poisson. Estos valores se han determinado a una velocidad de separación de las mordazas de 1 cm/min. y se representan en función de los gramos de SBS añadidos a cada 100 gramos de PS con un 5.5% de lubricante.

A medida que aumenta la cantidad de SBS añadido, bajan los valores de las magnitudes mecánicas. El módulo elástico sufre una reducción del 22.5% cuando se añade un 9% de SBS, lo que permite estimar algún tipo de inclusión, es decir, una fracción en volumen de segunda fase mayor que la que corresponde a la fracción en peso de SBS añadida.

En los ensayos de tracción, el E-0 rompe en el punto de cedencia, cuyo alargamiento parece mantenerse constante e independiente de la cantidad de SBS añadido. El E-2.5 presenta un gran alargamiento después del punto de cedencia indicando una gran tenacidad, pero a medida que aumenta el alargamiento hay una caída de la carga, sin formarse ninguna estricción sobre la probeta. A adiciones mayores de 2.5 de SBS, el alargamiento después del punto de cedencia se va reduciendo a medida que aumenta la cantidad de SBS indicando una reducción de la tenacidad. A medida que aumenta la velocidad de deformación aumenta el alargamiento indicando un incremento de la tenacidad que queda reflejado en los valores experimentales obtenidos (figura-2), además en dicha figura puede observarse el aumento de los valores de las propiedades mecánicas con la velocidad de deformación. Estos fenómenos se acompañan de un emblanquecimiento en la probeta aumentando el blanqueo a medida que aumenta la velocidad de deformación. Este emblanquecimiento está ligado a la formación de las crazes, luego aumenta con la densidad de crazes formadas que también permite un mayor alargamiento o aumento de volumen de la probeta sin romperse.

Todo ello justifica que la mezcla E-2.5 tenga la mayor tenacidad de todas las mezclas, tal como así ocurre experimentalmente pudiéndose observar en los gráficos K_{Ic} y G_{Ic} de la figura-2.

La presencia del 5.5 % de lubricante en las mezclas hace que durante el proceso de mezcla, granado y posterior inyección, el material apenas se degrade tal como puede observarse en la tabla-1 por la pequeña reducción en las masas moleculares. La T_g en estas mezclas aumenta a medida que añadimos SBS ya que disminuye la concentración de lubricante que actúa como plastificante.

6. EFECTO DEL LUBRICANTE SOBRE LAS MEZCLAS

En líneas generales, la mezcla K-10 sigue el mismo comportamiento que las mezclas E-10, sólo que al no estar plastificada los valores de cedencia a tracción, compresión y flexión son mayores. Mientras que en tracción el alargamiento

en el punto de cedencia es prácticamente constante, mayor que su correspondiente con el 5.5 % de lubricante, e independiente de la velocidad de deformación. El alargamiento total en tracción es también menor que los correspondientes a sus homólogos con el 5.5 % de lubricante, y el alargamiento después del punto de cedencia se produce plano, casi sin caída de la tensión hasta llegar al valor de ruptura.

En la mezcla K-10, la falta de lubricante ha originado una ligera degradación del PS durante los procesos de mezcla y de inyección. Esta degradación puede observarse en la tabla-1 con la disminución de las masas moleculares medias.

Para estimar la eficacia del proceso de mezcla y su posible influencia en el caso más desfavorable, es decir con mayor cantidad de SBS y menor lubricación, se ha procedido a un segundo paso de la granza K-10 por la granceadora obteniéndose así la granza KII-10. Con este material resulta un ligero incremento en los valores de los parámetros de la fractura, en relación a K-10.

7. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a BASF ESPAÑOLA S.A. el habernos facilitado las granzas de PS y a REPSOL el habernos facilitado el copolímero SBS en bloque.

8. REFERENCIAS

- (1) G.P. Marshall, L.E. Culver, J.G. Williams. "Fracture phenomena in polystyrene", Int.J. of fracture, 9 (1973) 295-309.
- (2) W. Döll, L. Könzöl. "Micromechanics of fracture under static and fatigue loading: optical interferometry of crack tip crazes zones", Adv. Polym. Sci., 91,92 (1990) 138-209.
- (3) A.B. Martínez, M.LL. Maspoch. "Determinación de los parámetros de fractura del PS mediante el protocolo de ensayo del European Group on Fracture", Anales Mecánica Fractura, 7 (1990) 156-163.
- (4) A.J. Kinloch, R.J. Young. "Fracture behaviour of polymers", Applied Science Publishers, London, 1983.
- (5) A.S. Argon, R.E. Cohen. "Crazing and toughness of block copolymers and blends", Adv. Polym. Sci., 91-92 (1990) 302-350.
- (6) C.B. Buckknall. "Fracture and failure of multiphase polymers and polymer composites", Adv. Polym. Sci., 27 (1978) 121-146.
- (7) ASTM. "Rec. practice for desing of molds for test specimens of plastics molding materials", 27 (1969) D-647.
- (8) ASTM. "Test for tensile properties of plastics", 27 (1969) D-638.
- (9) European Group on Fracture. "A linear elastic

fracture mechanics standard for determining
K_c and G_c for plastics", EGF Newsletter 8
(1988/89) 14-18

(10) J.G. Williams, H. Ford. "Stress-strain
relationships for some unreinforced plastics",
J. Mech. Eng. Sci., 6 (1964) 405-417.