

INFLUENCIA DE LA MORFOLOGIA SOBRE LA FRACTURA EN MEZCLAS DE PS Y SBS.

M.R. Díaz, M.Ll. MasPOCH y A.B. Martínez.

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

Resumen. Se han estudiado mezclas de un copolímero SBS en bloque y poliestirenos comerciales que pueden inyectarse en artículos con una mejor tenacidad y otras muchas propiedades de los genéricamente llamados poliestirenos de impacto. El tamaño de las partículas de la fase elastomérica depende de la composición de la mezcla y del contenido en lubricante. Se ilustran las consecuencias de la fase elastomérica. En las probetas entalladas, la fase elastomérica induce una gran zona emblanquecida alrededor de la punta de la grieta sin dar lugar a una reducción del espesor. En los ensayos SENB, el desarrollo de la zona de crazes es tal que resulta una fractura dúctil. Mediante una observación cuidadosa de la grieta original resulta que la iniciación tiene lugar a valores de J muy próximos para las diferentes composiciones de las mezclas.

Abstract. A blend of a rubbery SBS block copolymer and commercial polystyrene has been prepared which can be injection molded into articles having improved toughness and most of the other properties of generally named impact polystyrene. The particle size of the rubbery block component depends on the blend composition and on the mineral oil processing aid. The consequences of the rubber phase are illustrated. In notched samples, the rubber phase induces a large whitened zone around the crack tip but without a thickness reduction. In SENB, the craze zone development is such that ductile fracture results. Observation of the original crack shows that initiation will occur at close J values for the different compositions blends.

1. INTRODUCCION

El poliestireno 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 y su comportamiento es muy frágil.

El poliestireno cuando está solicitado a tracción presenta un micromecanismo de deformación por crazing, mientras que a compresión el mecanismo es el de deformación por cedencia en bandas de cizalladura [1].

El poliestireno 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 manajo de crazes en la punta de la grieta [1].

Para incrementar la tenacidad es necesario aumentar el volumen en el que el mecanismo de absorción de energía opera, y al tiempo limitar el crecimiento y ruptura de microvacíos y crazes para prevenir una prematura iniciación de la grieta.

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 presentaba 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 fases se aumenta la fracción en volumen de partículas al contener estas subincluciones 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 [2] pero para el HIPS hay evidencias [3] que las partículas de caucho actúan introduciendo una 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.

Diferentes autores [4-6] han puesto de manifiesto que de las mezclas PS/SBS o HIPS/SBS resultan materiales que pueden inyectarse en artículos utilizando las condiciones y ciclos de transformación usuales para los genéricos poliestirenos de impacto. Estas mezclas gozan de parecidas propiedades pero con mayores valores de la resistencia al impacto que las de los poliestirenos originales.

Sin embargo las diferentes morfologías que se pueden obtener mezclando o aleando copolímeros en bloque de estireno y butadieno con PS pueden hacer actuar diferentes mecanismos de refuerzo de la tenacidad [7].

En este trabajo se continua con la línea de estudio sobre la fractura de mezclas PS/SBS ya presentada en anteriores encuentros del Grupo Español de Fractura [1,6], analizándose aquí la morfología de las distintas composiciones de las mezclas, así como las curvas J-R obtenidas al aplicar el protocolo de ensayo [8] del ESIS.

2. MATERIALES

Se han utilizado dos grados distintos de poliestireno suministrados por BASF ESPANOLA SA, caracterizados previamente [6], cuyas distribuciones de masas moleculares son prácticamente idénticas, pero mientras el grado K no contiene lubricante, el grado E tiene un 5.5 %.

El SBS es un grado comercial suministrado por REPSOL QUIMICA SA.

3. OBTENCION DE LAS MEZCLAS

Las mezclas se obtuvieron en una extrusora granceadora adicionando a cada 100 gramos de PS grado E o K, 2, 2.5, 5, 7.5, 10 y 20 gramos de SBS obteniéndose así las mezclas E-2, E-2.5, E-5, E-7.5, E-10, E-20 y K-10.

Las mezclas E-2 y K-10 se volvieron a grancear obteniéndose las mezclas E-2II y K-10II. Este regranceado no afectó sensiblemente las distribuciones de las masas moleculares [7].

4. DETALLES EXPERIMENTALES

Las probetas se obtuvieron por inyección en el molde de la figura 4 de la norma ASTM D-647. Se utilizaron dos tipos de probetas, la probeta en forma de haterio tipo I según norma ASTM D-638 en los ensayos de 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 [8] y utilizando una distancia entre apoyos de 50.8 mm. Mediante la geometría SENB se han estudiado las curvas J-R para las mezclas utilizándose el método de varias probetas para garantizar una velocidad de deformación constante.

Las entallas se agudizaron con una cuchilla de afeitar y se les añadió una gota de tinta china a fin de poder detectarse la iniciación de grieta. La longitud de las grietas se midió en un proyector de perfiles.

Las curvas J-R se realizaron a una velocidad de separación de las mordazas de 1 mm/minuto. A mayores velocidades de deformación es prácticamente imposible detectar con precisión el instante de iniciación de la grieta con nuestro método. Todas las probetas de las distintas composiciones de las mezclas cumplieron los requisitos de dimensiones establecidos por el protocolo de ensayo [8] seguido.

Los ensayos mecánicos se realizaron a 20°C de temperatura en una máquina universal de ensayos INSTRON.

5. MORFOLOGIA DE LAS MEZCLAS

Uno de los parámetros estructurales más importantes es el tamaño de las partículas elastoméricas. La fase dispersa se ha examinado por microscopía electrónica de transmisión (MET). Para dar contraste se han teñido las muestras con tetróxido de osmio y posteriormente se han cortado con un ultramicrotomo. El tetróxido de osmio se fija al butadieno.

La figura 1 muestra la morfología del copolímero SBS. Las figuras 2 y 3 corresponden a las mezclas E-2 y E-10 donde puede observarse la buena adhesión en la interfase así como la disgregación del SBS producido por la alta cizalla durante el proceso de mezcla y también el diferente tamaño de las partículas resultantes que se pone de manifiesto en la tabla 1 que muestra los resultados del análisis de las micrografías.

El tamaño medio de las partículas aumenta con la fracción de SBS en la mezcla. El mezclar por segunda vez el material no afecta sustancialmente al tamaño de las partículas. La presencia del lubricante afecta al proceso de mezcla y resulta en una importante disminución del tamaño medio de las partículas.

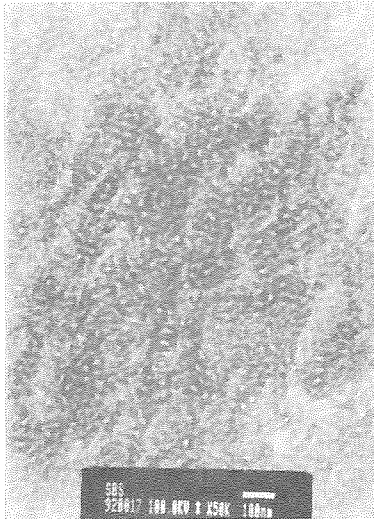


Fig. 1. Micrografía del SBS por MET.

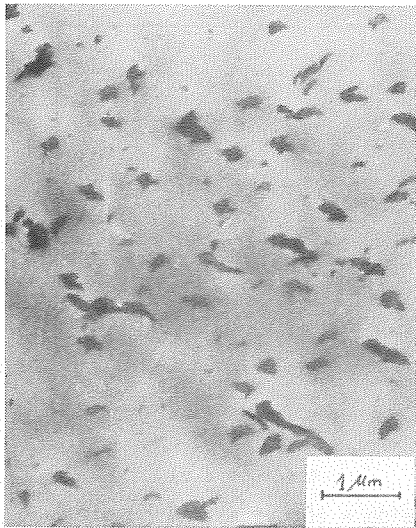


Fig. 2. Micrografía del E-2 por MET.

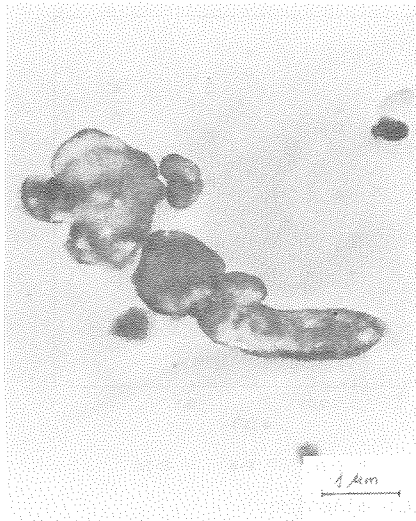


Fig. 3. Micrografía del E-10 por MET.

Ref.	%A	Dmin(um)	Dmax(um)	Deq.(um)	For.ei.
E-2	5.12	0.18	0.38	0.24	0.50
E-2II	3.20	0.21	0.41	0.29	0.54
E-2.5	4.10	0.31	0.47	0.37	0.66
E-5	9.51	0.19	1.39	1.00	0.61
E-7.5	13.02	0.76	1.42	0.92	0.55
E-10	14.17	0.72	1.34	0.88	0.55
K-10	14.00	1.17	1.93	1.36	0.66
K-10II	16.66	1.20	2.26	1.46	0.58

Tabla I. Resultados del análisis de las micrografías.

6. FRACTURA DE LAS MEZCLAS

La fractura de los dos grados de poliestireno fue estudiada anteriormente en detalle [1,6] y cabe destacar los mayores valores de la tenacidad y de la energía de fractura de iniciación que presenta el poliestireno sin lubricante como consecuencia de la formación de manojos de crazes en la punta de la grieta, mientras que en el poliestireno con lubricante sólo se forma una craze a partir del que se crea y se propaga la grieta

Al someter las mezclas a tracción se observó [6] un progresivo emblanquecimiento del material provocado por el múltiple crazing que causaba una considerable elongación pero sin producirse estricción. A medida que aumenta la fracción de SBS en la mezcla baja el valor del módulo elástico (figura 4), se mantiene prácticamente el alargamiento en el punto de cedencia (figura 5), aumenta el alargamiento a rotura (figura 6), mientras que las tensiones máximas y de rotura disminuyen (figuras 7 y 8). A medida que aumenta la velocidad de deformación, aumenta ligeramente el módulo elástico (figura 9), aumenta la tensión máxima y de rotura (figura 10 y 11), aumenta el alargamiento en el punto de cedencia (figura 12), mientras que la elongación a rotura (figura 13) se mantiene o crece a altos contenidos en SBS pero disminuye a bajos contenidos de SBS.

Al someter las probetas entalladas a la geometrías SENB, las diferentes mezclas no fracturan de manera frágil a las bajas velocidades de deformación del INSTRON. La fase elastomérica induce una gran zona blanquecina alrededor de la punta de la entalla pero sin reducción del espesor (figura 14).

Cuando la carga llega alrededor del 95% de la carga máxima, se inicia un lento crecimiento de la grieta que continua después del punto de carga máxima hasta que la carga llega a cero (figura 15). La propagación es continua.

A altas velocidades de deformación, velocidades de impacto en un equipo instrumentado, hemos observado propagaciones inestables.

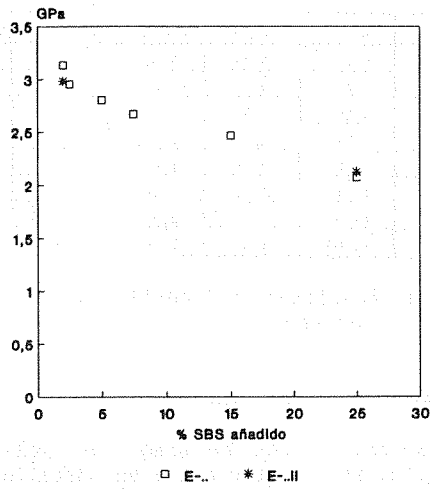


Fig. 4. Módulo elástico a v= 1 cm/min.

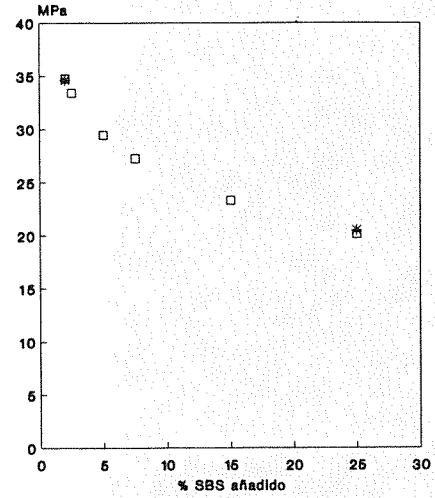


Fig. 7. Tensión máxima a v= 1 cm/min.

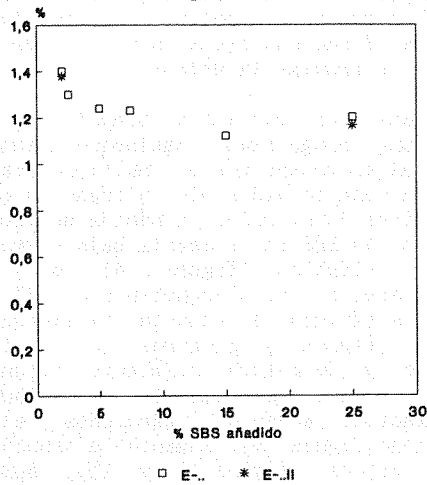


Fig. 5. Elongación a tensión máxima a v= 1 cm/min.

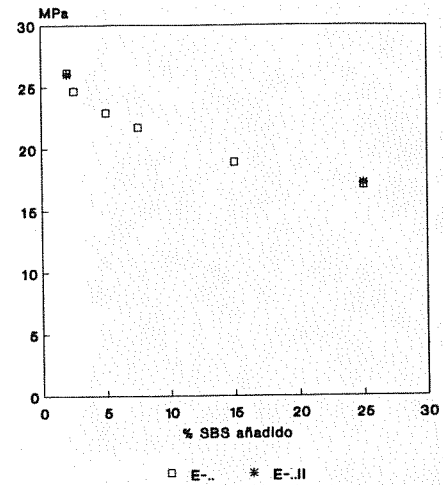


Fig. 8. Tensión a rotura a v= 1 cm/min.

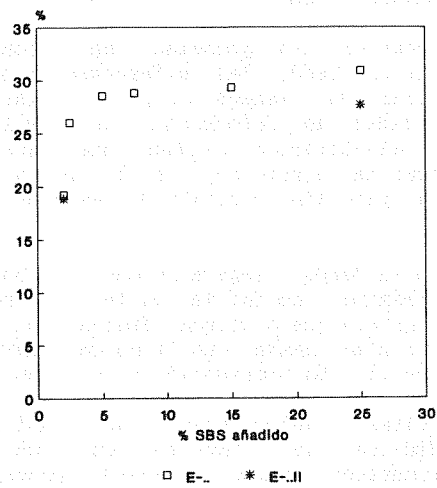


Fig. 6. Alargamiento a rotura a v= 1 cm/min.

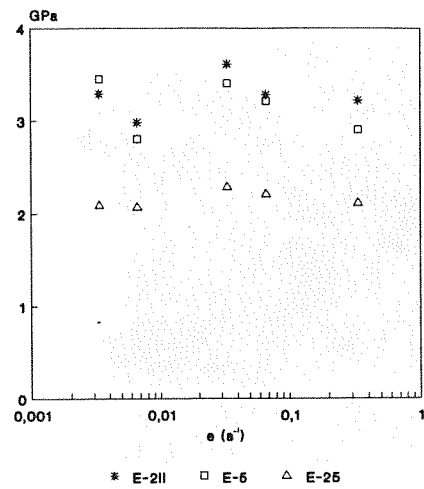


Fig. 9. Módulo elástico.

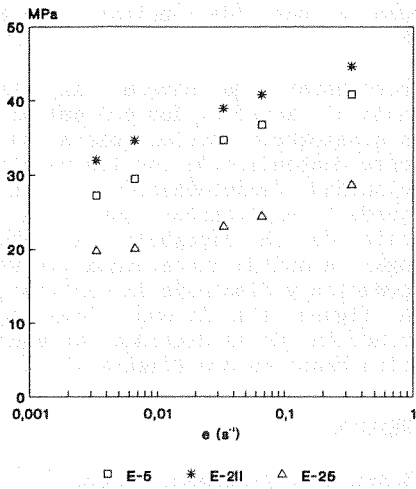


Fig. 10. Tensión máxima.

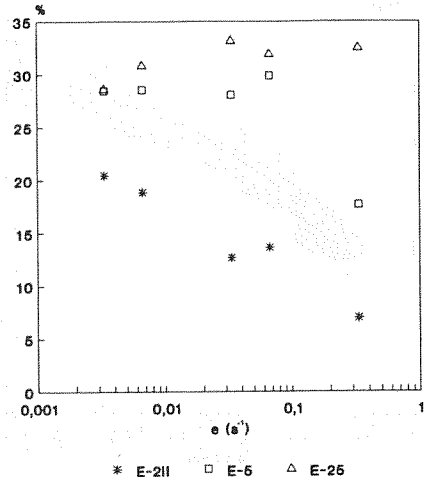


Fig. 13. Elongación a rotura.

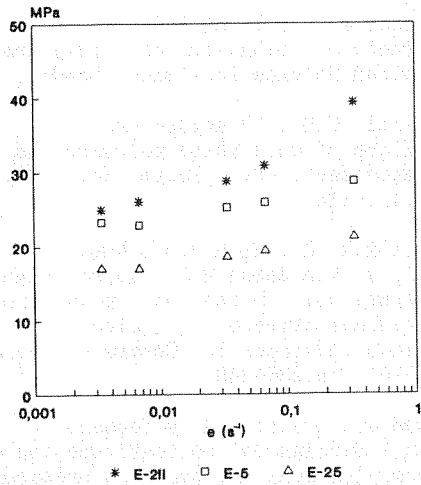


Fig. 11. Tensión a rotura.

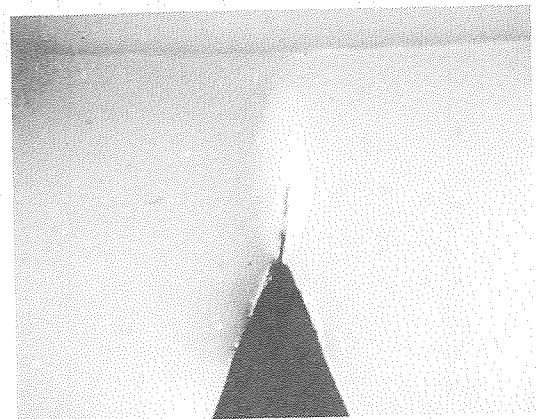


Fig. 14. Probeta ensayada.

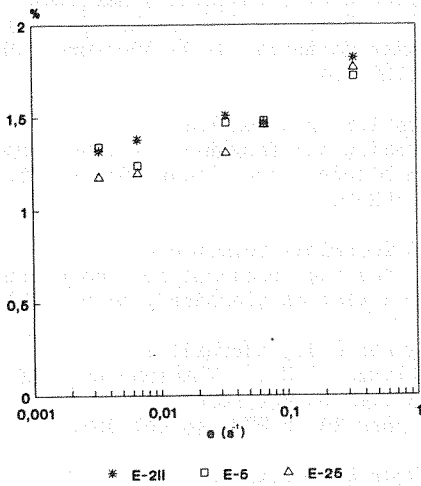


Fig. 12. Alargamiento a tensión máxima.

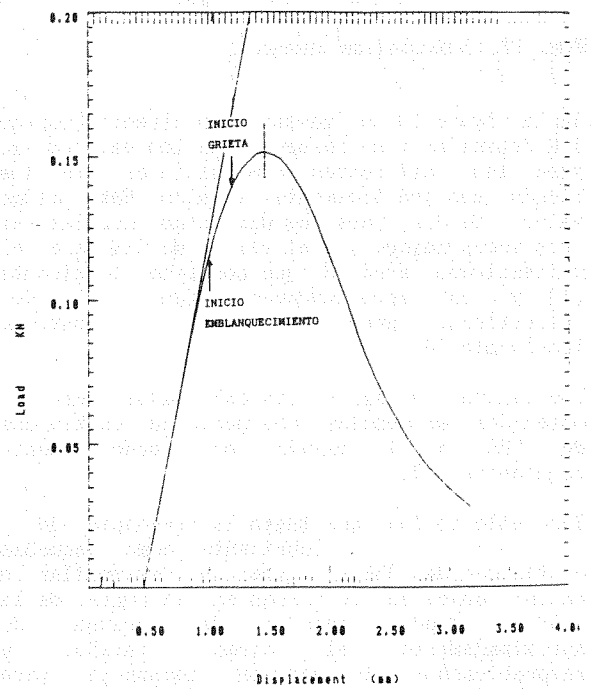


Fig. 15. Ensayo SENB.

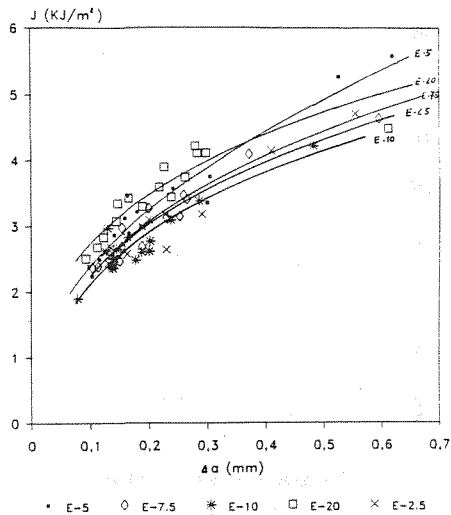


Fig. 16. Curvas J-R.

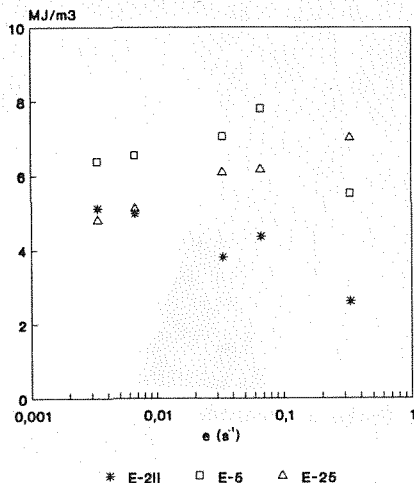


Fig. 17. Densidad de energía.

En la figura 16 se muestran las diferentes curvas J-R obtenidas y se observa que los valores J_{Ic} para las diferentes composiciones de los blends son prácticamente iguales. Este mismo valor de J_{Ic} para las distintas mezclas es tres veces mayor que el valor de G_{Ic} para el poliestireno grado E que contiene lubricante [1] y es aproximadamente igual al del poliestireno grado K que no contiene lubricante [6].

Los valores de K_{Ic} y los calculados para G_{Ic} obtenidos en mezclas con pequeños contenidos de SBS a 1 cm/min. son prácticamente constantes [6].

Todo ello indica que tanto la presencia de lubricante como pequeñas cantidades de SBS es capaz de desarrollar la máxima capacidad de crazes en la punta de la grieta dando manojos de crazes de aproximadamente el mismo tamaño, y razonablemente la energía necesaria para romper el manojos de crazes también será el mismo. Por distintos métodos otros autores [9-

10] llegan a parecida conclusión en el caso del HIPS.

Para incrementar de manera importante la resistencia al impacto, los contenidos de fase dispersa elastomérica suelen ser altos [4,10], en aparente contradicción con los resultados a baja velocidad de deformación, sin embargo ello puede explicarse por la fuerte disminución de la elongación a rotura que tiene lugar a medida que aumenta la velocidad de deformación y disminuye la cantidad de fase dispersa (figura 13) lo que lleva aparejado una disminución de la densidad de energía de deformación hasta rotura (figura 17).

7. REFERENCIAS

- [1]. Martínez A.B. y Maspoch M.Ll., "Determinación de los parámetros de la fractura de PS mediante el protocolo del EGF", Anales Mecánica de la Fractura, 7 (1990) pp.156-163.
- [2]. Kinloch A.J. y Young R.J., "Fracture behavior of polymers", Applied Science Publisher, London, (1983).
- [3]. Bucknall C.B., "Fracture and failure of multiphase polymers and polymer composites", Adv. Polym. Sci. 27, (1978) pp.121-146.
- [4]. Durst R.R., Griffith R.M., Urbanic A.J. y Van Essen W.J., "Super High impact polystyrene based on polystyrene and butadiene-styrene block polymer blends", Advances in Chemistry Series 154, (1976), pp.239-246.
- [5]. Azcue J.M., Fontan E. y Tercero J.M., "Mezclas de poliestireno con cauchos termoplásticos SBS para la preparación de un producto de alto impacto", Resúmenes 1ª reunión del grupo de polímeros RSEQ. Valencia (1989).
- [6]. Maspoch M.Ll., Díaz M.R. y Martínez A.B., "Fractura de mezclas de PS y SBS", Anales Mecánica de la Fractura, 8 (1991) pp.129-134.
- [7]. Argon A.S. y Cohen R.E., "Crazing and Toughness of block copolymers and blends", Adv. Polym. Sci 91-92, (1990) pp.302-350.
- [8]. ESIS Technical Committee 4 "A testing protocol for conducting J-R curve test on plastics", March 1991.
- [9]. Ferguson R.J., Marshall G.P. y Williams J.G., "The fracture of rubber modified polystyrene", Polymer 14, (1973) pp.451-459.
- [10]. Nikpur K y Williams J.G., "A fracture mechanics analysis of the effect of rubber content on rubber-modified polystyrene", J.Mat.Sci. 14, (1979) pp.467-473.