

## ENSAYOS DE IMPACTO EN EL POLIESTIRENO (PS) Y EN MEZCLAS DEL PS CON EL ELASTOMERO SBS.

A.B. Martínez, M.R. Díaz, M. Ll. Maspoeh.

Departamento de Ciencias de Materiales e Ingeniería Metalúrgica.  
ETSEIB, Universidad Politécnica de Cataluña.  
Diagonal 647, 08028 Barcelona.

**Resumen.** De la adición de una segunda fase a polímeros frágiles, puede resultar un polímero multifásico de mayor tenacidad, que presenta en la punta de la grieta una zona plástica sustancial que da lugar a una propagación estable de grieta. Nuestros materiales se han obtenido por mezcla de poliestireno cristal con HIPS y también con un copolímero SBS en bloque. Se estudia el comportamiento a la fractura de estos materiales a altas velocidades de sollicitación y se comparan los resultados con los publicados anteriormente a bajas velocidades de deformación.

**Abstract.** The addition of a rubbery phase on brittle polymers, can result in a toughened multiphase polymer that presents a substantial plastic zone in the crack tip and have a stable crack propagation. Our materials were produced by back-blending a crystal polystyrene with a rubber-modified grade and also with a SBS block copolymer. The fracture behaviour of these materials has been studied at high strain rates and the results compared with the previously published at low strain rate.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos suelen presentar diferentes valores de sus propiedades mecánicas según estén sollicitados a tracción o a compresión. Ello es consecuencia de los diversos mecanismos de deformación que pueden presentar, crazing y shear yielding. Como consecuencia de su naturaleza viscoelástica, las propiedades no sólo dependen de la temperatura, sino además del tiempo. A temperatura constante dichos valores dependerán de la velocidad de sollicitación.

El poliestireno es un termoplástico amorfo, que se utiliza por sus buenas cualidades para el moldeo, por su aspecto y por su transparencia, pero a temperatura ambiente se encuentra por debajo de su temperatura de transición vítrea y en la práctica su comportamiento es extremadamente frágil. Cuando está sollicitado a tracción presenta un micromecanismo de deformación por crazing, mientras que a compresión el mecanismo es el de cedencia en bandas de cizalladura [1]. Este mecanismo de crazing (deformación plástica altamente localizada en un volumen muy reducido) es el responsable de la fragilidad que presentan los polímeros que lo sufren. Para incrementar la tenacidad de estos polímeros que presentan crazing, cuando están sometidos a tracción, se procede a su mezcla con polímeros elastoméricos obteniéndose mezclas multifásicas constituidas por una matriz de polímero frágil y una segunda fase dispersa en la que se encuentra el elastómero. Estas mezclas multifásicas, donde la adhesión en la interfase entre la segunda fase y la matriz es fundamental, presentan un

mecanismo de deformación por múltiple crazing y/o múltiple shear yielding, es decir, deformación plástica extensiva [1-2] que depende del tamaño y fracción en volumen de segunda fase.

El poliestireno de alto impacto (HIPS) es un polímero multifásico constituido por una matriz de poliestireno con una segunda fase donde se encuentra el elastómero. Esta segunda fase se encuentra muy bien adherida a la matriz.

En dos recientes trabajos [3-4] hemos estudiado la fractura del poliestireno a distintas velocidades de sollicitación con la misma geometría SENB normalizada [5] resultando un comportamiento frágil que sigue la LEFM. También se estudió [6-7] la influencia del lubricante que actúa como plastificante y hace que en su ausencia se genere fácilmente un manojito de crazes en la punta de la entalla resultando valores más elevados de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ .

En otro trabajo [8] estudiamos, con la misma geometría SENB pero sólo a bajas velocidades de deformación, la fractura del poliestireno de impacto, y también la de varias mezclas de poliestireno con SBS (terpolímero en bloque estireno-butadieno-estireno) resultando que estos poliestirenos modificados presentan una zona sustancial de deformación plástica en la punta de la entalla y siguen el slip line field que corresponde a la geometría SENB empleada. Ello ocurre incluso a pequeñas fracciones en volumen de SBS añadido.

Sin embargo, es conocido que estos polímeros multifásicos

presentan una transición dúctil-frágil en función de la velocidad de sollicitación, por lo que en este trabajo presentamos el estudio de estos mismos materiales, con la misma geometría SENB, pero a altas velocidades de deformación empleando un péndulo de impacto instrumentado.

**2. DETALLES EXPERIMENTALES.**

En una extrusora se mezclaron y grancearon diferentes proporciones de PS y SBS dando lugar a las mezclas E-X donde X indica la cantidad de SBS en 100 gr. de PS. De la misma forma se prepararon las mezclas H-X resultantes de mezclar 100 gr. de HIPS con X gr. de PS.

La granza de las mezclas fue inyectada en forma de barras prismáticas de 6.35 mm de espesor (probeta ASTM D-256).

Se utilizaron tres polímeros comerciales. El poliestireno polystyrol 143-E y el poliestireno de alto impacto polystyrol 476-L, que nos fueron gratuitamente facilitados por BASF Española SA, mientras que el terpolímero en bloque SBS, Calprene 416, también nos fue gratuitamente suministrado por REPSOL QUIMICA SA.

La morfología de las mezclas se estudió por microscopía electrónica de transmisión, por lo que se tiñeron con tetróxido de osmio muestras de las diferentes mezclas, que posteriormente se cortaron en un ultramicrotomo. Las micrografías obtenidas de las mezclas E-X se estudiaron en un analizador de imágenes.

Los ensayos con la geometría SENB se realizaron con las probetas inyectadas, siguiendo la geometría indicada por la norma [5] que es la misma seguida en los estudios [3-4, 6-9] a baja velocidad. Las probetas, de 6.35 \* 12.7 \* 63.5 mm, una vez entalladas a diferentes profundidades, se agudizaron con una cuchilla de afeitar, y con la configuración Charpy se ensayaron con una distancia entre apoyos de 50.88 mm en un equipo pendular de impacto instrumentado en la cabeza del impactor y también en los dos apoyos, lo que permite registrar simultáneamente las fuerzas soportadas por el impactor y por los apoyos, con una frecuencia de 250 KHz. Mediante el análisis estático expuesto en la figura 1, a partir de la curva registrada de la fuerza en función del tiempo, se pueden calcular y representar los gráficos de la velocidad, desplazamiento y energía en función del tiempo de duración de la experiencia, y cruzando los datos, las gráficas de la fuerza y de la energía en función del desplazamiento. Este modelo puede emplearse cuando la contribución de los efectos dinámicos es pequeña, y cuando la pérdida de energía sufrida por el impactor es porcentualmente reducida.

Con el mismo ensayo y utilizando las mismas probetas sin entallar, es decir, utilizando la técnica del rebote [10], cuyo modelo y análisis simplificados se muestran en la figura 2, podemos determinar los valores del módulo elástico a estas

elevadas velocidades de sollicitación.

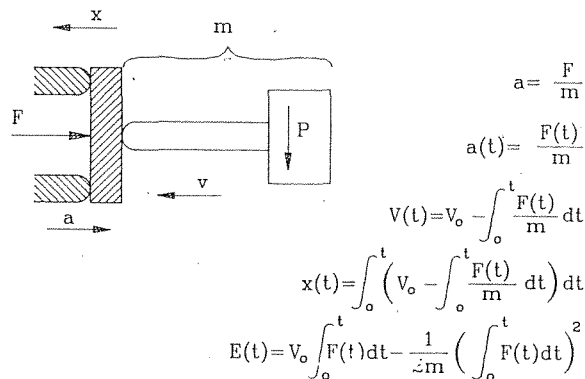


Fig. 1. Análisis estático.

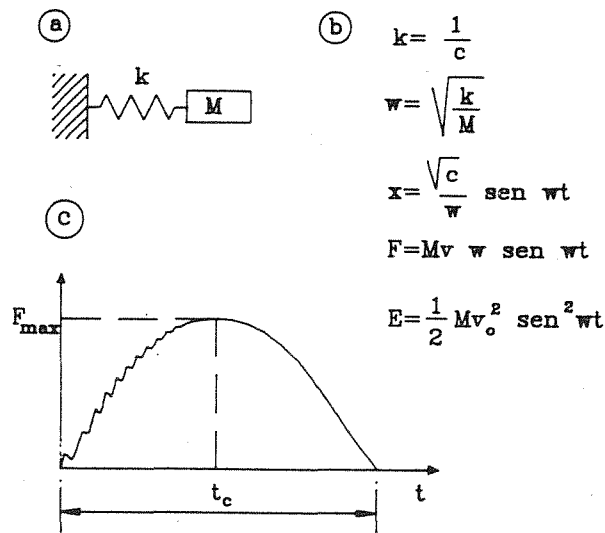


Fig. 2. Técnica del rebote. a) Modelo. b) Ecuaciones fundamentales. c) Curva característica.

**3. CARACTERIZACION MORFOLOGICA DE LAS MEZCLAS.**

En la figura 3 se muestran unas micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión típicas de las mezclas PS y SBS. Como el SBS queda teñido de negro por el tetróxido de osmio, se observa una matriz de PS en cuyo seno se encuentran dispersas partículas irregulares del SBS. Los resultados del análisis de las micrografías se muestran en la tabla 1. A medida que aumenta la cantidad de SBS añadida al PS, aumenta el tamaño relativo de las inclusiones de la fase dispersa. En un trabajo anterior [7] caracterizamos el material de estas mezclas y no observamos prácticamente degradación del mismo durante el proceso de mezcla. Sin embargo, sí se observó un

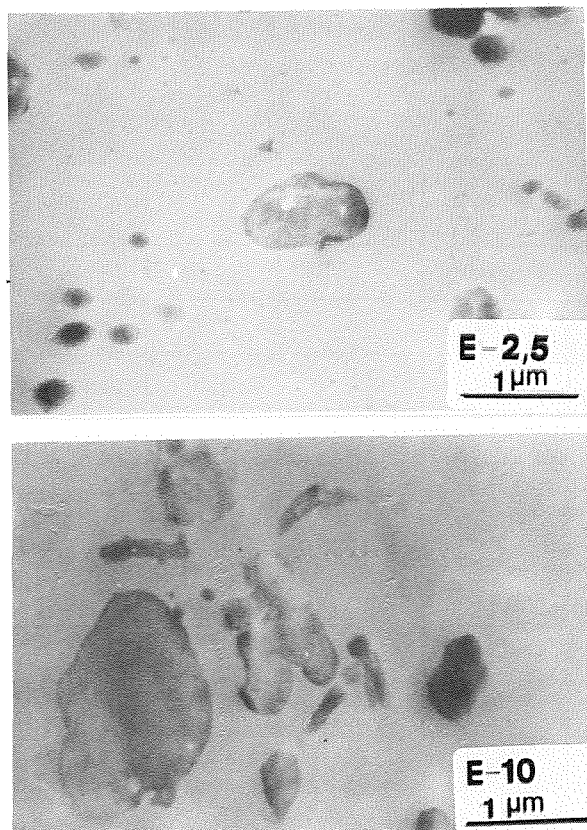


Fig. 3. Micrografías de mezclas PS/SBS obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

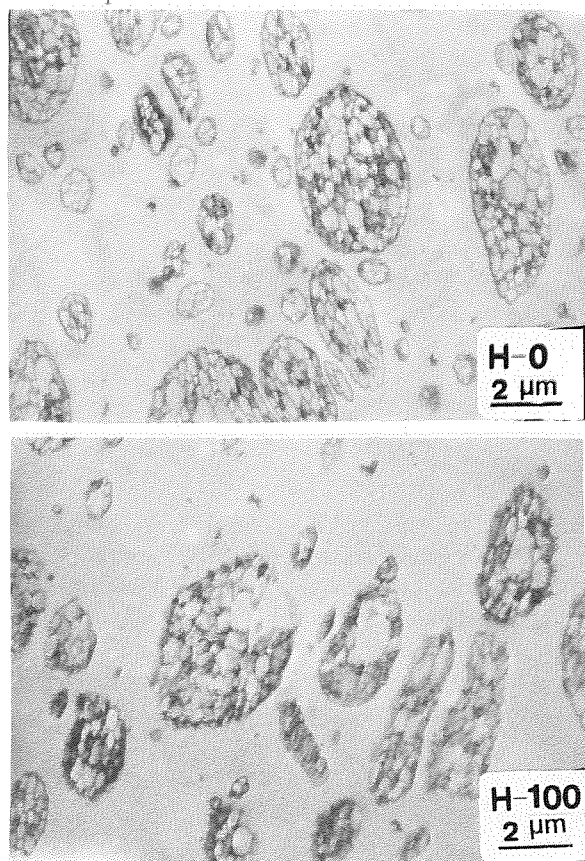


Fig. 4. Micrografías de HIPS y de HIPS diluido obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

Tabla 1. Evaluación porcentual de la distribución de tamaños.

	E-2	E-2,5	E-5	E-7,5	E-10
area < 1 micra <sup>2</sup>	100%	98%	60%	61%	71%
area > 1 micra <sup>2</sup>	0%	2%	40%	39%	29%
	E-2	E-2,5	E-5	E-7,5	E-10
area < 2 micras <sup>2</sup>	100%	100%	78%	75%	84%
area > 2 micras <sup>2</sup>	0%	0%	22%	25%	16%
	E-2	E-2,5	E-5	E-7,5	E-10
area < 6 micras <sup>2</sup>	100%	100%	95%	92%	94%
area > 6 micras <sup>2</sup>	0%	0%	5%	8%	6%
	E-2	E-2,5	E-5	E-7,5	E-10
area < 8 micras <sup>2</sup>	100%	100%	97%	95%	97%
area > 8 micras <sup>2</sup>	0%	0%	3%	5%	3%

aumento de la temperatura de transición vítrea del material de la matriz a medida que aumentaba la cantidad de SBS, debido a la dilución del lubricante que lleva el poliestireno utilizado. Este lubricante actúa como plastificante. La temperatura de transición vítrea del PS es de 81°C mientras que en la matriz del E-10 es de 94°C.

El HIPS muestra la estructura típica de este material (figura 4), una matriz de PS en la que se encuentra dispersa una segunda fase en forma de granada. Las pieles de la granada están formadas por el polibutadieno, y los granos interiores por subinclusiones de PS. En las micrografías de las distintas diluciones del HIPS con el PS, no se observan síntomas de la rotura de las partículas de segunda fase, habiéndose conservado la misma forma y tamaño durante el proceso de dilución en la extrusora, sólo ha variado la fracción en volumen en función de la cantidad añadida de PS. Respecto a la temperatura de transición vítrea de la matriz pasa de ser 95°C del H-0 a 92°C del H-100 indicando que la adición del PS plastifica ligeramente la matriz del HIPS.

**4. RESULTADOS DE LA FRACTURA DE LAS MEZCLAS.**

En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos al ensayar con geometría SENB, a temperatura ambiente y a una velocidad de 1 m/s, las distintas mezclas. La velocidad de 1 m/s fue escogida para minimizar la contribución de los efectos dinámicos.

Los valores del módulo elástico se han calculado de tres maneras diferentes. Mediante la técnica del rebote a partir del tiempo de contacto, sólo en este caso se redujo la velocidad a 0.5 m/s a fin de reducir la magnitud de los efectos dinámicos.

Tabla 2. Resumen de los resultados experimentales.

Material	$U = a\phi(YP)^2$ E (GPa)	$P^2 = \alpha(W-a)^2$ K (MPa)	$K_{IC}$ (MPam <sup>1/2</sup> )	$G_{IC}$ (KJ/m <sup>2</sup> )	$E_{tc}$ (GPa)	$E_{cat}$ (GPa)	Tipo rotura	Caída hacia:
H-0	-----	13.41	-----	-----	1.48		dúctil	adelante
H-30	-----	14.42	-----	-----	1.98		dúctil	adelante
H-60	-----	14.92	-----	-----	1.94		dúctil	adelante
H-100	-----	15.75	-----	-----	2.10		dúctil	adelante
H-300	2.64		2.207	1.81	2.29	2.27	frágil	atrás
E-0			1.780	0.80		3.29	frágil	atrás
E-2.5	2.53	-----	1.958	1.36	2.54	2.37	frágil	atrás
E-5	2.64	-----	2.000	1.45	2.34	2.31	frágil	atrás
E-15	2.14	-----	2.055	1.68	2.11	2.11	frágil	atrás
E-25	-----	16.47	-----	-----	1.87		dúctil	adelante

(----- No ajusta a una recta)

En el caso de la fractura frágil, donde se cumple la LEFM, puede calcularse el valor del módulo elástico a partir de los valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ , y utilizando el valor del coeficiente de Poisson de 0.4 para estos materiales.

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E}(1-\nu^2) \quad (3.1)$$

Si consideramos además que:

$$U = G_{IC} BW\phi \quad (3.2)$$

$$K_{IC} = \frac{3Pa^{1/2}SY}{2BW} \quad (3.3)$$

La representación de la energía U, absorbida por las probetas con diferentes profundidades de entalla, en función de  $a\phi Y^2P^2$  tiene que ser una recta que pase por el origen y de cuya pendiente hemos obtenido el valor del módulo elástico.

De la representación de la energía absorbida por probetas con diferentes profundidades de entalla, en función de  $BW\phi$

hemos obtenido la pendiente  $G_{IC}$ , y  $K_{IC}$  de la pendiente de la representación de la P en función de  $2BW/(3SYa^{1/2})$ .

Si se aplica la teoría de la plasticidad a un material elastoplástico ideal que se comporta igual en tensión que en compresión y cuya geometría es la que hemos utilizado [8], resulta que el valor de la carga P cuando se ha alcanzado el momento plástico vale

$$P \approx 2 * 1.26 * \frac{K * B}{s} (W-a)^2 \quad (3.4)$$

luego de la pendiente de esta función lineal de P con  $(W-a)^2$  puede calcularse K y si aplicamos el criterio de Tresca  $Y_t = 2K$ .

En los ensayos realizados a bajas velocidades de deformación con estas mismas mezclas e idéntica geometría [8] demostramos que cuanto mayor es la cantidad de segunda fase elastomérica, mayor es la zona dañada en la punta de la grieta, y que la iniciación de la propagación tiene lugar en la parte plana de la curva carga-desplazamiento, cerca del máximo, cuando se ha alcanzado el momento plástico. Si ocurre lo mismo a alta velocidad, la carga máxima tendrá que ser directamente proporcional al cuadrado de la distancia de ligamento.

En otra de las columnas de la tabla 2 clasificamos el tipo de rotura como frágil o dúctil en función de la extensión de la deformación plástica sobre la superficie de la fractura. El

fenómeno de múltiple crazing produce un fuerte y destacado emblanqueamiento fácil de observar a simple vista.

Finalmente, en la última columna de la tabla II se indica que ocurrió con los dos pedazos de las probetas justo en el instante de producirse la rotura. Según nuestra experiencia y también la de otros autores [11], los pedazos en que se rompe la probeta pueden caer a plomo de los soportes, o salir disparados en dirección contraria a la de avance del péndulo. Cuando la propagación es continua, la energía absorbida por la probeta es consumida en la propagación de grieta y los dos pedazos caen a plomo o en la misma dirección del impactor si quedan ligados por una pequeña bisagra. Cuando la propagación es inestable, la probeta almacena energía elástica, parte de la cual se gasta en propagar la grieta, mientras que la restante se disipa en forma de energía cinética para expulsar las dos mitades de la probeta.

En todos los casos nos encontramos en el estado de deformación plana, puesto que si en los ensayos a baja velocidad [8] con la misma geometría nos encontrábamos en este estado, al aumentar la velocidad de sollicitación, aumentará la  $Y_t$  y con mayor razón estaremos en deformación plana.

Los valores correspondientes al PS, E-0, se han tomado de un trabajo realizado anteriormante [3-4].

## 5. DISCUSION Y CONCLUSIONES.

En todas las mezclas, el tipo de rotura, caída de la probeta y tipo de recta que ajusta los resultados experimentales coinciden plenamente.

Tal y como cabía esperar, los valores de los módulos elásticos son mayores que los obtenidos a baja velocidad [7,9], disminuyen con la cantidad de elastómero presente, y como son razonablemente coincidentes, aunque se hayan calculado por tres métodos diferentes, ello nos da confianza en la calidad y precisión de los resultados.

El HIPS y todas las diluciones hasta el H-100 presentan fracturas continuas con deformación plástica extensiva en la punta de la entalla, igual que presentaba [8] el HIPS a bajas velocidades de deformación. Los valores de  $K$  disminuyen con la cantidad de caucho y su magnitud es mayor que la correspondiente [8] a bajas velocidades de deformación, tal como cabía esperar de la naturaleza viscoelástica del material. Cuando la  $K$  alcanza valores superiores a 15.75, la fractura se vuelve frágil y los valores de  $G_{IC}$  y  $K_{IC}$  son mayores que los correspondientes al PS sin lubricante.

Mientras que a baja velocidad de sollicitación todas las mezclas de PS y SBS mostraron plasticidad y propagación continua [8], a velocidades de impacto, sólo la mezcla E-25 mostró el mismo comportamiento. El valor de  $K$  es de 16.47, muy parecido al que corresponde a la transición

dúctil-frágil en las diluciones de HIPS, y mayor que el que corresponde al E-25 a bajas velocidades de deformación [8]. Mientras que el valor de  $K_{IC}$  es prácticamente constante, alrededor de 2, el valor de  $G_{IC}$  varía ligeramente como consecuencia de la variación del módulo elástico. Los valores de  $G_{IC}$  son prácticamente los mismos que los obtenidos para  $J_{IC}$  a bajas velocidades de sollicitación [8], y en todo caso siempre superiores al del PS. Estos valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  son iguales a los obtenidos en otros trabajos [6-7] con poliestirenos de masas moleculares parecidas al aquí utilizado, pero con menor cantidad o ausencia de lubricante.

Ello nos da a entender que en ausencia o escasa presencia de lubricante, o sea, cuando el poliestireno no está plastificado, es muy fácil generar en la punta de la grieta un manojito de crazes, por lo que para que la grieta se inicie, ahora necesita sobrepasar un valor de  $K_{IC}$  que es algo superior, sin embargo el valor de  $G_{IC}$  viene determinado por el módulo elástico. Como los valores de  $K_{IC}$  para estas mezclas de PS y SBS son iguales a los del PS sin plastificar, podemos concluir que estas partículas de SBS de tamaño inferior a  $1\mu\text{m}$  prácticamente no refuerzan la tenacidad, sólo a partir del E-15, donde hay partículas de tamaño superior, se empieza a reforzar la tenacidad, tal como ocurre con las mezclas H-X que presentan mayores tenacidades que las que corresponden al PS sin lubricante y cuyo tamaño de partícula es más grande.

## 4. AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen a la CICYT la financiación de proyecto MAT93-03431, en cuyo marco se ha realizado este trabajo, y M. R. Díaz agradece a la CIRIT la concesión de una beca predoctoral.

## 5. BIBLIOGRAFIA.

- [1] Kinloch A.J., Young R.J., "Fracture behaviour of polymers", Applied Science Pub., London, 1983.
- [2] Collier A.A., "Rubber toughened engineering plastics", Chapman & Hall., London, 1994.
- [3] Martínez A.B., MasPOCH M.LI., Díaz M.R., "La fractura del poliestireno I: Comportamiento a bajas velocidades de sollicitación", Rev. Plast. Mod., **459**, (Sept. 94), 237-245.
- [4] Martínez A.B., MasPOCH M.LI., Díaz M.R., "La fractura del poliestireno II: Comportamiento a altas velocidades de sollicitación", Rev. Plast. Mod., **460**, (Oct. 94), 361-365.
- [5] ESIS, "A linear elastic fracture mechanics standard for determining  $K_{IC}$  and  $G_{IC}$  for plastics", March 1990.
- [6] Martínez A.B., MasPOCH M. LI., "Determinación de los parámetros de la fractura de PS mediante el protocolo de

ensayo del European Group on Fractura", Ana. Mec. Frac., **34**, (1990), 156-163.

[7] Maspoch M. Ll., Díaz M.R., Martínez A.B., "Fractura de mezclas de PS y SBS", Ana. Mec. Frac., **8**, (1991), 129-134.

[8] Martínez A.B., Maspoch M. Ll., Díaz M.R., "Análisis de la fractura y deformación plástica de mezclas multifásicas", Ana. Mec. Frac., **11**, (1994), 297-302.

[9] Gordillo A., Martínez A.B., Maspoch M. Ll., "Efecto del contenido en caucho sobre la fractura del HIPS", Ana. Mec. Frac., **9**, (1992), 121-126.

[10] Martínez A.B., Arnau J., Santana O., Gordillo A., "Impacto de plásticos II. Impacto de baja energía", Información Tecnológica, **6**, (1994). En prensa.

[11] Vu-Khan T., "Determination of impact fracture parameters in ductile polymers", Polymer, **29**, (1988), 1979-1984.