

FRACTURA DE MEZCLAS DE POLICARBONATO (PC) CON ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS)

O. Santana y A.B. Martínez

Dept. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Universidad Politécnica de Cataluña
Avda. Diagonal, 647. Barcelona-08028

Resumen: Hemos estudiado las características de la fractura por impacto instrumentado CHARPY de mezclas PC/ABS tanto a temperatura ambiente como en condiciones criogénicas. Estos ensayos nos han permitido determinar los parámetros K_{IC} y G_C . A temperatura ambiente el rango de aplicación de la LEFM se limita hasta un 10 % de ABS, siendo extensivo a todo el rango en condiciones criogénicas. Para un 40 % de ABS se registró una caída en la tenacidad y un comportamiento anómalo en la propagación de la grieta producto de las características morfológicas de esta composición.

Abstract: The PC/ABS blends had been studied on the SENB geometry in an instrumented impact pendulum. At cryogenic temperatures all the blends were brittle and the LEFM apply. At room temperature the LEFM apply just to the 10 % of ABS. At largers ABS contents, there is morphological changes in the microstructure that changes the fracture.

1. INTRODUCCIÓN

Es sabido que la efectividad en las aleaciones poliméricas viene determinada tanto por la miscibilidad química de los componentes como por la compatibilidad mecánica de los mismos.

Al evaluar las propiedades mecánicas por impacto en polímeros se presenta el problema de que los resultados obtenidos son altamente dependientes de las condiciones de ensayo, lo que hace que el valor reportado no sea una propiedad invariante del material, siendo difícil comparar resultados regidos por normas diferentes.

Gracias al empleo de equipos de impacto instrumentados y con las modificaciones apropiadas de la geometría CHARPY, tras un análisis estático de las curvas Fuerza vs. tiempo obtenidas, se ha logrado aplicar la mecánica de la fractura elástico-lineal (LEFM), que ha permitido subsanar, en parte, el inconveniente anteriormente descrito [1].

El Policarbonato (PC) es uno de los polímeros ingenieriles con mayor tenacidad, sin embargo presenta ciertas dificultades como son su difícil procesamiento, su inestabilidad a las radiaciones UV y su alta sensibilidad a la existencia de grietas. Estos inconvenientes han sido mitigados al mezclar este polímero con el copolímero tribloque Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS).

En el presente reporte se presenta los resultados de la evaluación de la fractura de estas mezclas a altas velocidades de deformación (impacto) aplicando la mecánica de la fractura elástico-lineal.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

2.1.- Materiales:

Las mezclas fueron preparadas en una inyectora a partir del Policarbonato de Bisfenol A (PC) UNIREX ST-101-BUY 92409 y el copolímero tribloque Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) NOVODUR PRMC con un contenido de Acrilonitrilo del 24 %, en el rango de composiciones PC/ABS: 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 60/40.

2.2.- Ensayos

2.2.1.- Térmicos

a) Calorimetría diferencial de barrido (DSC):

Fueron encapsulados de 10 a 15 mg de muestra y colocados en el microhorno del equipo (Perkin Elmer DSC 7). Tras un precalentamiento a 170 °C durante 3 minutos, se efectuó un enfriamiento a la máxima velocidad nominal del equipo (300 °C/min) hasta 50 °C, para luego realizar un calentamiento a 10 °C/min. A partir de los termogramas registrados se determinó la T_g media o "mid point" de cada uno de los sistemas.

b) Temperatura de indentación VICAT y de flexión bajo carga (HDT).

El primero de los parámetros fue determinado aplicando una carga de 5 kgf y una velocidad de calentamiento de 50 °C/min. Para el segundo se empleó una carga de 1,032 kgf y una velocidad de calentamiento de 120 °C/min.

2.2.2.- Determinación de los parámetros de fractura K_{IC} y G_C

Según la metodología de múltiples probetas [2], en forma de barra prismática de 6 x 7 x 65 mm., con

geometría SENB (single edge notched in bending) y un equipo instrumentado de impacto como el descrito en publicaciones previas [3], con una masa efectiva de impactor de 2,508 kg , una velocidad de $1,06 \pm 0,02$ m/s y una distancia entre apoyos de 50,88 mm.

Los ensayos fueron efectuados tanto a temperatura ambiente (20°C) como en condiciones criogénicas, para este último caso las probetas entalladas fueron sumergidas durante 3 horas en nitrógeno líquido, retiradas y ensayadas rápidamente.

2.2.3.- Estudios fractográficos y morfológicos

Las superficies de fractura obtenidas fueron observadas por microscopía óptica y microscopía electrónica por barrido. En este último caso las superficies fueron recubiertas con oro.

3. RESULTADOS

3.1.- Comportamiento térmico

Los termogramas obtenidos por DSC presentaron dos señales características de transición vítrea (Tg) adjudicadas a cada una de las fases presentes en el sistema, que presentaron, al igual que las temperaturas VICAT y HDT, desplazamientos con respecto a la de los componentes de la mezcla puros dependiendo de la composición del sistema, según se muestra en la tabla 1. Esto nos permite establecer que el sistema presenta una miscibilidad parcial, lo cual pareciera ser lógico dada la proximidad de los valores del parámetro de solubilidad tanto del PC ($19,4 \text{ MPa}^{1/2}$) como el estimado por contribución ponderada de los valores de cada uno de los de los bloques constituyentes del copolímero ABS ($21,0 \text{ MPa}^{1/2}$) [3].

Tabla 1.- Temperaturas de transición vítrea (Tg), VICAT y HDT.

% ABS (°C)	Tg fase PC (°C)	Tg fase ABS (°C)	VICAT (°C)	HDT (°C)
0	144,3	-----	143,0	139,0
5	142,3	113,3	139,0	134,8
10	140,8	112,7	136,8	132,5
15	137,5	110,0	134,0	130,3
20	135,0	109,5	131,5	129,0
40	127,3	105,5	104,2	118,0
100	-----	100,6	98,2	90,5

3.2.- Comportamiento a la fractura

La figura 1 muestra las curvas típicas Fuerza vs. tiempo (F-t) obtenidas para las diferentes composiciones. Hasta un 10 % de ABS se presenta un tipo de curva características de materiales frágiles, cambiando, a partir de 15 %, a una de tipo dúctil. Para un 40 % de ABS el tipo de curva es una mezcla entre los comportamientos anteriores: iniciación frágil y culminación en forma dúctil.

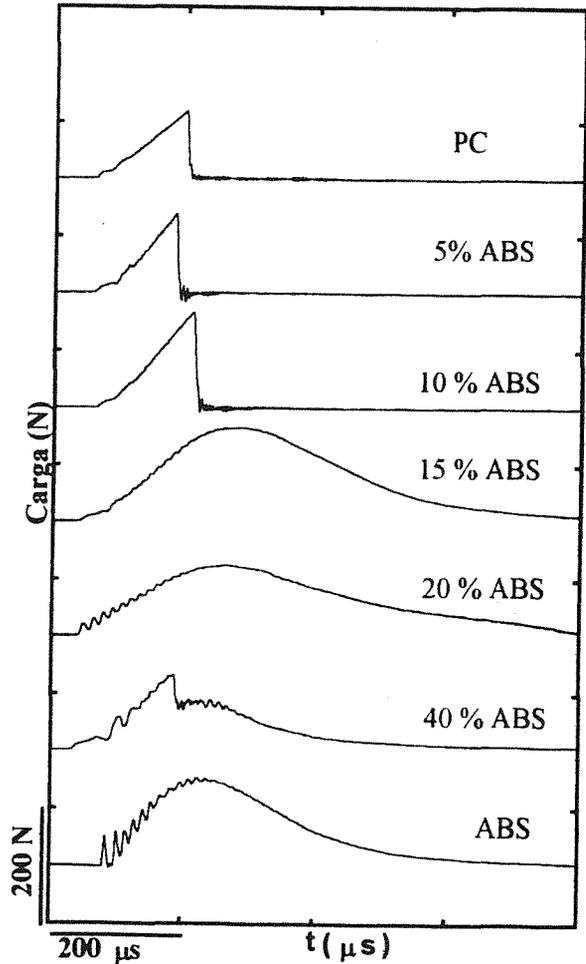


Fig. 1.- Curvas F-t obtenidas.

Al analizar las diferentes superficies de fractura con ayuda de una lupa (aumento 2X), se observaron, entre 0 y 10 % de ABS, zonas lisas dispuestas en terrazas, característica de una propagación

inestable de grieta, observación que concuerda con el sentido en que salieron expulsadas las mitades de probeta después del impacto (opuesto a la dirección del golpe).

Entre un 15 y 20 % de ABS, la superficie presenta desgarrado y emblanquecimiento total, característico de una alta deformación plástica. Para un 40 % el aspecto es mixto: terrazas de superficies aparentemente lisas y sin emblanquecimiento separadas por zonas altamente desgarradas y blancas, lo que podría relacionarse con la forma de la curva F-t obtenida.

La tabla 2 muestra los resultados obtenidos para todo el rango de mezclas analizados. Aparentemente hasta un 10 % de ABS la LEFM se cumple dada la similitud de los valores de módulo de Young (E) determinado por la técnica de rebote [5] y aquellos determinados a partir de los valores de Kc y Gc considerando una relación de Poisson de 0,3.

Tabla 2.- Parámetros de fractura según LEFM, obtenidos por impacto CHАРPY. $v=1,06$ m/s. en condiciones: Amb.: $T=20^{\circ}\text{C}$, y Crio.: Condiciones criogénicas (N_2 líquido).

% ABS	G_C (kJ/m^2)	K_C ($\text{MPa/m}^{1/2}$)	E (GPa)			B, (W-a), a (mm)
			Rebote	Teórico ^(a)	Linealidad del sistema ^(b)	
0 Amb.	2,4	2,1	2,4	2,5	2,6	2,83
Crio.	2,5	3,4	3,9	4,2	3,6	
5 Amb.	2,9	2,6	2,0	2,1	2,2	3,40
Crio.	2,6	3,5	4,1	4,3	4,2	
10 Amb.	4,4	3,1	2,2	2,2	2,0	4,95
Crio.	2,4	3,2	4,1	3,9	4,2	
15 Amb.	42,0	5,0	2,0	0,6	0,6	11,94
Crio.	2,7	3,4	4,1	3,6	3,7	
20 Amb.	49,0	6,0	2,5	0,7	0,7	17,14
Crio.	2,7	3,4	4,1	3,9	4,0	
40 Amb.	6,0*	3,8*	2,6	2,2	2,4	8,54
Crio.	1,2	2,3	4,1	4,0	3,7	
100 Amb.	37,0	5,2	2,3	0,6	0,6	27,46
Crio.	1,7	2,8	4,1	4,2	3,6	

* : determinados a partir de los valores de carga y energía de la zona inicial de tipo frágil de las curva F-t.

(a) Según la ecuación: $E = (K_{IC}^2/G_{IC}) \cdot (1-v^2)$

(b) A partir del gráfico U vs. $P^2 Y(a/w)^2 \phi$

(c) Según la condición: $B, (W-a).a > 2,5 \cdot (K_{IC}/\sigma_Y)^2$

Los valores determinados para este rango de composiciones son en deformación plana, ya que los requerimientos dimensionales, considerando el valor K_C determinado y la tensión a la cedencia σ_y estimada a partir de los valores experimentales obtenidos por ensayos tensiles a diferentes velocidades de separación de mordazas y considerando el modelo que describe la dependencia de σ_y con la velocidad de deformación (Eyring) [6], se cumplen ampliamente.

A partir de un 15 % de ABS la relación entre K_C y G_C que plantea la LEFM no se cumple, lo que supondría que en la punta de la grieta se genera una zona de deformación plástica considerable con lo que la no-linealidad entre la tensión y la deformación ya no es despreciable.

Aparentemente, para un 40% de ABS la LEFM se cumpliría para la zona de iniciación frágil, sin embargo es aventurado establecer estos valores como los críticos en deformación plana, ya que como puede observarse las dimensiones requeridas para este estado de tensiones no se satisfacen.

En condiciones criogénicas se obtuvieron curvas F-t con características frágiles y los niveles de consumo de energía inicial del péndulo se mantuvieron por debajo del 20%, condición indispensable para el tratamiento estático de las curvas F-t [7]. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos, como puede observarse, a esta temperatura la validez de LEFM.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A temperatura ambiente se observa un aumento importante de tenacidad en presencia del ABS, tendencia que no se observa en condiciones criogénicas, donde G_{IC} tiende a disminuir con respecto al de temperatura ambiente hasta un valor próximo al del PC, que para este último permanece invariable.

En condiciones criogénicas el sistema está por debajo de la temperatura de transición vítrea de la fase cauchosa del copolímero (butadieno) (-70°C) y alrededor de la relajación β del PC (relajación sub T_g). Estas observaciones nos permitiría establecer en principio que el aumento de tenacidad está relacionado con la relajación de la fase cauchosa presente en el sistema, y que en condiciones criogénicas el comportamiento a la fractura esta regido por el PC, específicamente por la relajación sub T_g (-100°C) que este presenta⁽⁶⁾.

Tras un análisis de la plasticidad para el rango de composiciones entre 15 y 100 % de ABS como el sugerido por A. Martínez, M. Ll. Maspoeh y M.R. Diaz [8], se estableció que previo a la ruptura no hay formación del "slip line field", es decir que la grieta se inicia antes de llegar al colapso plástico, por lo que sería apropiado realizar determinaciones del valor de integral J crítico, difícil más no imposible a estas velocidades de deformación [9].

El aumento aparente de la tenacidad del sistema a temperatura ambiente y la invariabilidad en condiciones criogénicas sufre una discontinuidad para

la composición con un 40 % de ABS, donde se observan valores de parámetros menores a los esperados.

Las propiedades mecánicas en mezclas inmiscibles o parcialmente inmiscibles es altamente dependiente de la morfología. Algunos autores proponen, y pareciera razonable, que aquellos sistemas que presentan una dispersión homogénea de fase dispersa, trae como consecuencia una distribución uniforme del estado de tensiones y deformaciones, no así en sistemas estratificados o con morfología coalescente.

Según se observó por SEM, las mezclas presentan una dispersión fina y aparentemente uniforme hasta un 20 % de ABS, con partículas esféricas de hasta 1 μm , atribuidas al butadieno. Para un 40 % de ABS, la morfología obtenida es coalescente y no uniforme (figura 2b), corroborando la suposición de una inversión de fase como explicación para el comportamiento anómalo de esta composición. Dichas características morfológicas concuerdan con las reportadas por Lee, Hiltner y Baer [10], inclusive cabría esperar un gradiente morfológico a lo largo del espesor de la probeta como consecuencia del proceso de transformación empleado, partiendo desde una estructura tipo "bead-string" en las zonas extremas hasta una dispersión esférica, como la reportada por los mismos autores.

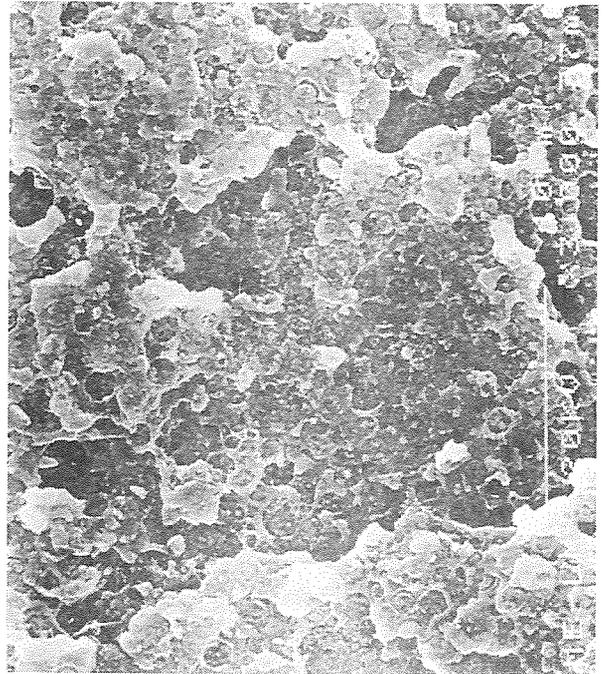
5.- CONCLUSIONES

Los sistemas PC/ABS presentan miscibilidad parcial en el rango de composiciones estudiado, según los desplazamientos reportados en las T_g de las fases.

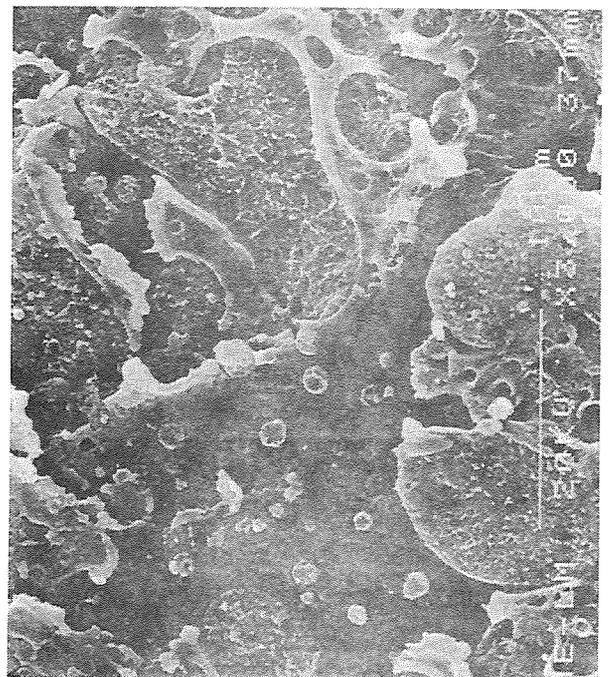
En condiciones criogénicas, todo el rango de composiciones de mezclas PC/ABS presenta un comportamiento frágil, siendo regido por la relajación sub T_g del PC. El comportamiento a la fractura puede ser descrito por la LEFM.

A temperatura ambiente se observa que a medida que el % de ABS aumenta la tenacidad y G lo hacen hasta un 15 % de ABS donde la fractura es dúctil y no se cumple LEFM, sugiriéndose la aplicación de la mecánica de la fractura elastoplástica.

Para un 40 % de ABS, si bien la relación entre K_{IC} y G_C sigue lo prescrito por la LEFM, los valores obtenidos no pueden ser tomados como críticos ya que las condiciones dimensionales de deformación plana no se satisfacen. La caída aparente en la tenacidad y el comportamiento anómalo en la propagación de grieta es consecuencia directa de la morfología coalescente que se presenta.



(a)



(b)

Fig. 2.- Micrografías SEM de las superficies de fractura criogénica para las mezclas PC/ABS: (a) 90/10 y (b) 40/60. La barra de escala equivale a 10 μm .

6.- REFERENCIAS

- [1].- T. Casiraghi, G. Castiglioni, T. Ronchetti. "Fracture mechanics of polymers. Critical evaluation of linear elastic behaviour at high speed testing". *J. Mat. Sci.* **23**, 459 (1988).
- [2].- A.B. Martínez, J. Arnau, M. Sánchez, M.R. Díaz. "Impacto de plásticos: Parte 1. Análisis estático". *Información Tecnológica*. (Chile), **5(6)**, 13 (1994).
- [3].- J. Haslam, H. A. Wills, D.C.M. Squirrell. "Identification and analysis of plastics", I Liffe Books, London 1972.
- [4].- A.B. Martínez, M. R. Díaz. "La fractura del Poliestireno: Pparte II. Comportamiento a Velocidades de impacto". *Revista de plásticos modernos*, **460**, 361 (1994).
- [5].- ESIS. "A linear elastic fracture mechanics (LEFM) standard for determining K_{IC} and G_C for plastics". Marzo-1990.
- [6].- A.B. Martínez, J. Arnau, O. Santana, A. Gordillo. "Impacto de plásticos. Parte 2: Impacto de baja energía", *Información tecnológica* (Chile), **5(6)**, 19 (1994).
- [7].- N. G. McCrum, C. P. Buckley, C. B. Bucknall. "Principles of polymer Engineering." Oxford University press, USA (1988).
- [8].- A. B. Martínez, M. Ll. MasPOCH, M. R. Díaz. "Análisis de la fractura y de la deformación plástica de mezclas multifásicas de polímeros". *An. Mec. Fract.*, **11**, 297 (1994).
- [9].- S. Seidler, W. Grellmann. "Fracture behaviour and morphology of PC/ABS blends". *J. Mat. Sci.*, **28**, 4078 (1993).
- [10].- M. P. Lee, A. Hiltner, E. Baer. "Phase morphology of injection moulded Polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends." *Polymer*, **33(4)**, 685 (1992).

7.- AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CICYT la financiación del proyecto MAT 94-0596. Asimismo O. Santana agradece al CONICIT (Venezuela) la conceción de un beca predoctoral.