

T SAN

 **UPC**  
UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE CATALUNYA

# **FRACTURA DE MEZCLAS DE POLICARBONATO CON ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO**

  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
DEPARTAMENT DE CIÈNCIES DELS MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LÚRGICA  
E.T.S.E.I.B.  
BARCELONA

Memoria presentada por:

**ORLANDO O. SANTANA PÉREZ**

para optar al grado de Doctor Ingeniero Industrial

Director:

**ANTONIO MARTÍNEZ BENASAT**

Catedrático de Universidad (UPC)

DEPARTAMENT DE CIÈNCIES DELS MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LÚRGICA

E.T.S.E.I.B.

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA (UPC)

BARCELONA, FEBRERO DE 1997



A mi más grande tesoro:  
Onofre, Mercedes y Oswaldo  
que en todo momento han sabido “existir”  
en todas y cada una de las etapas de este tránsito.

A ti Eliana, por entrar en nuestras vidas  
y desear unirte a nosotros.



## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento y admiración al Dr. Antonio Martínez Benasat director de esta tesis por su apoyo y enseñanzas recibidos durante la realización de este trabajo. Asimismo deseo agradecer a su señora esposa (Elena) e hijos (Paris y Danae) por la excelente acogida en su hogar durante los primeros meses de estadía en este país.

A la Dra. Maria Llúisa MasPOCH por su constante apoyo, consejos y amistad brindados en todo momento.

A mis colegas y amigos: Antonio Gordillo, Miguel Sánchez, Remei Díaz, Cédric y José Ignacio Velasco por su constante ayuda y compañerismo demostrado en las diversas etapas de este trabajo.

A Ricard Segura por su constante disposición en los menesteres técnicos, así como por su sincera amistad.

A Montse Marsal de la sección de Microscopía Electrónica del Departamento de Ciencia de los Materiales por su valiosa asesoría y paciencia en la preparación, observación e interpretación de las diversas observaciones realizadas por Microscopía Electrónica de Barrido.

A Anchon del Departamento de Química de la UPC por el uso del FTIR.

A Xavier García y Anna de Servicios Técnicos de la Universidad de Barcelona por el trámite y preparación de los cortes para las observaciones mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.

A Militza IriSa, Areli Manaure, Rosa Morales, Maria Luisa Arnal, Gustavo Méndez, por su constante apoyo “vía Satélite” desde Caracas... En especial a Johan Sánchez por su gran asesoría técnica y personal en los momentos difíciles.

Al CONICIT (Venezuela) por la concesión del financiamiento pre-doctoral.

Al Dr. Alejandro Müller del Grupo de Polímeros de la Universidad Simón Bolívar por su amistad y autorización del uso de los equipos: DSC 7 Perkin Elmer y RDA Rheometrics obtenidos a través del proyecto BID-CONICIT NM-43.

Al CONICYT por el financiamiento del proyecto MAT 94-0596

A todo el personal Administrativo y Técnico del Departamento de Ciencias de los Materiales de la Universidad Politécnica de Cataluña.

Un reconocimiento especial a mi amigo Joan Barbero, por su amistad, paciencia y apoyo en todo momento... ¿Qué más puedo pedir?. Asimismo quiero agradecer a su familia: Mari y Antonio, por todos los gratos momentos.



---

## SUMARIO

Nomenclatura	vii
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1.- GENERALIDADES DEL MEZCLADO DE POLÍMEROS</b>	<b>2</b>
<b>1.2.- ANTECEDENTES EN MEZCLAS PC/ABS.</b>	<b>5</b>
<b>1.3.- OBJETIVOS</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO 2: ASPECTOS TEÓRICOS</b>	<b>13</b>
<b>2.1.- MECANISMOS DE DEFORMACIÓN EN HOMOPOLÍMEROS</b>	<b>13</b>
2.1.1.- Cedencia por Cizalla	13
2.1.2.- Crazing	17
2.1.3.- Aspectos moleculares de la deformación	20
<b>2.2.- MECANISMOS DE REFUERZO EN MEZCLAS MULTIFÁSICAS CON PARTÍCULAS ELASTOMÉRICAS.</b>	<b>24</b>
2.2.1.- Efecto de la segunda fase elastomérica	24
2.2.2.- Mecanismos de refuerzo	27
2.2.2.1.- Deformación de la partícula de caucho	28
2.2.2.2.- Múltiple <i>Crazing</i>	28
2.2.2.3.- Cedencia por Cizalla	29
2.2.2.4.- <i>Crazing</i> y cedencia por cizalla simultáneos	29
2.2.2.5.- Cavitación de partículas	30
<b>2.3.- ELEMENTOS DE LA MECÁNICA DE LA FRACTURA</b>	<b>31</b>
2.3.1.- Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM)	32

2.3.1.1.- Criterio Energético	33
2.3.1.2.- Criterio Tensional	35
2.3.1.3.- Relación entre el criterio Tensional y el Energético	37
2.3.2.- Mecánica de la Fractura Elastoplástica (EPFM)	38
2.3.2.1.- Desplazamiento Crítico en la apertura de la punta de la grieta (CTOD)	38
2.3.2.2.- Integral J	42
2.3.2.3.- Módulo de Rasgado ( $T_m$ )	47
2.3.3.- Trabajo Esencial de Fractura ( $\omega_e$ )	48
<b>CAPÍTULO 3: MATERIALES</b>	<b>55</b>
<b>3.1.- POLICARBONATO DE BISFENOL A (PC)</b>	<b>55</b>
<b>3.2.- ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS)</b>	<b>58</b>
<b>3.3.- PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS</b>	<b>61</b>
<b>CAPÍTULO 4: MÉTODOS EXPERIMENTALES</b>	<b>63</b>
<b>4.1.- OBTENCIÓN DE PROBETAS</b>	<b>63</b>
4.1.1.- Probetas de Tracción	63
4.1.2.- Probetas de Flexión	63
4.1.3.- Probetas de Compresión	64
4.1.4.- Probetas empleadas en los ensayos de la mecánica de la fractura	64
<b>4.2.- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA</b>	<b>65</b>
4.2.1.- Determinación de la densidad y de la composición volumétrica real de las mezclas preparadas	65
4.2.2.- Espectroscopia infrarroja	65
4.2.3.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	67
4.2.4.- Determinación de la Temperatura de Reblandecimiento VICAT ( $T^a$ VICAT)	67
4.2.5.- Determinación de la Temperatura de Flexión bajo carga (HDT)	68

---

<b>4.3.- CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA</b>	<b>70</b>
<b>4.4.- CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y FRACTOGRÁFICA</b>	<b>75</b>
4.4.1.- Estudio de la microestructura	75
4.4.2.- Estudio del gradiente morfológico	76
4.4.2.- Estudio fractográfico	77
<b>4.5.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA</b>	<b>78</b>
4.5.1.- Ensayos de Tracción	78
4.5.2.- Ensayo de Compresión en condiciones de deformación plana	79
4.5.3.- Ensayos de Flexión por tres puntos	80
<b>4.6.- ENSAYOS DE MECÁNICA DE LA FRACTURA</b>	<b>83</b>
4.6.1.- Ensayos a baja velocidad de deformación	83
4.6.1.1.- Aplicación de la LEFM	83
4.6.1.2.- Aplicación de la EPFM	86
4.6.2.- Ensayos a alta velocidad de sollicitación.	88
<b>4.7.- APLICACIÓN DEL ANÁLISIS DE TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA.</b>	<b>91</b>
<b><u>CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIONES</u></b>	<b><u>93</u></b>
<b>5.1.- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA</b>	<b>93</b>
5.1.1.- Densidad	93
5.1.2.- Composición volumétrica de las mezclas	93
5.1.3.- Análisis espectroscópico infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).	95
5.1.4.- Análisis Calorimétrico	99
5.1.5.- Temperatura de Reblandecimiento VICAT y de Distorsión bajo carga (HDT).	106
5.1.6.- Resumen	108
<b>5.2.- CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA</b>	<b>111</b>
5.2.1.- Materiales de partida	111

5.2.2.- Mezclas	113
5.2.3.- Resumen	121
<b>5.3.- CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA</b>	<b>123</b>
5.3.1.-Gradiente morfológico. Observaciones de las muestras acondicionadas según el método B	127
5.3.2.- Observaciones complementarias del gradiente morfológico realizadas en las probetas acondicionadas según los métodos C y D	143
5.3.4.- Discusión	145
5.3.5.- Resumen	152
<b>5.4.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA</b>	<b>154</b>
5.4.1.- Comportamiento a Tracción	154
5.4.1.1.- Módulo de Elasticidad	156
5.4.1.1.- Tensión a la Cedencia	158
5.4.2.- Comportamiento a Flexión	166
5.4.3.- Comportamiento a Compresión	168
5.4.4.- Resumen	171
<b>5.5.- ESTUDIO DE LA DEFORMACIÓN DEL SISTEMA EN PROBETAS SENB.</b>	<b>173</b>
<b>5.6.- ESTUDIO DE LA FRACTURA</b>	<b>177</b>
5.6.1.- Altas velocidades de deformación	177
5.6.1.1.- Análisis Elástico-Lineal a temperatura ambiente.	177
5.6.1.2.- Análisis Elástico-Lineal en condiciones criogénicas.	183
5.6.2.- Comportamiento a bajas velocidades de deformación	185
5.6.2.1.- Análisis Elástico-Lineal	185
5.6.2.2.- Análisis Elastoplástico	186
5.6.3.- Aplicación del concepto de Trabajo Esencial de Fractura ( $\omega_e$ )	194
5.6.3.1.- Comportamiento de la zona plástica	194
5.6.3.2.- Aplicación a bajas velocidades de sollicitación	196
5.6.3.3.- Aplicación a altas velocidades de sollicitación (impacto)	199

---

5.6.4.- Resumen	201
<b>5.7.- ESTUDIO FRACTOGRÁFICO</b>	<b>203</b>
5.7.1.- Altas velocidades de deformación	203
5.7.1.1.- Materiales de partida	203
5.7.1.2.- Mezclas	206
5.7.1.3.- Condiciones criogénicas	216
5.7.2.- Bajas velocidades de deformación	219
5.7.3.- Resumen	228
<b><u>CAPÍTULO 6: DISCUSIÓN GENERAL</u></b>	<b><u>229</u></b>
<b><u>CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES</u></b>	<b><u>238</u></b>
<b><u>CAPÍTULO 8: BIBLIOGRAFÍA</u></b>	<b><u>239</u></b>



## NOMENCLATURA

- a: Longitud total de entalla, considerando el afilado.
- $a_T$ : Factor de traslación horizontal.
- A: Factor preexponencial.
- ABS: Terpolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno.
- $A_{IR}$ : Absorbancia.
- $A_{IR-p}$ : Absorbancia de la especie patrón.
- AN: Acrilonitrilo.
- $A_0$ : Sección transversal inicial de probeta.
- b: Longitud del eje menor de una elipse.
- $b_p$ : Factor de ajuste de una curva potencial.
- $b_T$ : Factor de traslación vertical.
- B: Espesor de probeta.
- But.: Butadieno.
- c: Concentración.
- C: *Compliance*
- C: exponente de la curva potencial.
- $c_p$ : Concentración de la especie patrón.
- $C_\gamma$ : Relación entre frecuencia y velocidad de cizalla.
- COD: Desplazamiento del vértice de grieta a una distancia x de la punta de la grieta.
- CTOD: Desplazamiento crítico en la apertura de la punta de la grieta.
- d: Diámetro del dominio.
- $d_c$ : Tamaño promedio de partícula.
- D: Deformabilidad de la partícula.
- DENT: Geometría de probeta Doblemente entallada en los extremos y ensayada en tracción (*Double Edge Notched in Tension*).
- DMTA: Análisis Termo-Mecánico-Dinámico.
- DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido.
- $\frac{dJ}{da}$ : Pendiente de la zona inicial de la curva J vs.  $\Delta a$ .
- $\frac{dR}{da}$ : Pendiente de la zona inicial de propagación controlada de grieta de la curva de Resistencia (Curva R).
- e: coeficiente de extinción de *Beer-Lambert*.

- $\dot{e}$ : Razón de extensión.
- $\dot{e}_y$ : Razón de extensión al momento de la cedencia.
- $e_p$ : Coeficiente de extinción de *Beer-Lambert* de la especie patrón.
- $E$ : Módulo de Elasticidad o de *Young*.
- $E_{act-\gamma}$ : Energía de activación según el modelo de Arrhenius a una velocidad de cizalla constante.
- $E_{act-\tau}$ : Energía de activación según el modelo de Arrhenius a una tensión de cizalla constante.
- $E_f$ : Módulo de elasticidad en flexión.
- $E_{lin}$ : Módulo de Elasticidad determinado a partir de la relación teórica de linealidad de la LEFM.
- $E_m$ : Módulo de Elasticidad de la matriz.
- EPDM: Caucho Etilen-Propilen-Diénico.
- $E_r$ : Módulo de Elasticidad de la fase elastomérica.
- $E_{Reb.}$ : Módulo de elasticidad determinado a partir de los ensayos de impacto de baja energía.
- $E_{Teórico}$ : Módulo de elasticidad determinado a partir de la relación entre  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ .
- $f$ : Relación de momentos entre una probeta sin entalla y otra entallada.
- $F_m$ : Propiedad de interés de la mezcla.
- FTIR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.
- $G$ : Módulo de Cizalla.
- $G^*$ : Módulo complejo.
- $G'$ : Módulo de Almacenamiento.
- $G''$ : Módulo de Pérdida.
- $G''_y$ : Módulo de pérdida umbral al momento de la cedencia en “fundido”.
- $G''_{ref}$ : Módulo de pérdida a la temperatura de referencia.
- $G_C$ : Tasa crítica de liberación de energía.
- $G_{IC}$ : Tasa crítica de liberación de energía en condiciones de deformación plana.
- $G_Q$ : Tasa de liberación de energía determinada a partir del valor de  $U_Q$ .
- $h$ : Flecha total.
- HDT: Temperatura de Distorsión bajo Carga.
- HIPS: Poliestireno de Alto Impacto.
- $I'$ : Momento de inercia de la sección.
- $I_D$ : Distancia interpartículas.
- $I_{DC}$ : Valor crítico de  $I_D$ .
- IM: Modificador de Impacto.

- $I_o$ : I: Intensidad de radiación que atraviesa (o) y refleja la muestra.
- J: Integral de contorno J.
- $J_e$ : Componente elástica de J.
- $J_{IC}$ : Valor crítico de Integral J en condiciones de deformación plana.
- $J_p$ : Componente plástica de J.
- k: Tensión a la cedencia en cizalla pura.
- $k_{A1/A2}$ : Coeficiente de proporcionalidad entre la relación de Absorbancias y la relación de concentraciones de las especies.
- K: Factor de intensificación de tensiones.
- $K_C$ : Factor crítico de intensificación de tensiones.
- $K_{IC}$ : Factor crítico de intensificación de tensiones en condiciones de deformación plana o *Tenacidad a la fractura*.
- $K_Q$ : Factor de intensificación de tensiones determinada al valor de carga  $P_{5\%}$  o  $P_{max}$ .
- l: Longitud de paso de la radiación.
- $l_o$ : Longitud inicial de referencia.
- $l_y$ : Extensión al momento de la cedencia.
- $L_o$ : Longitud inicial de referencia en el ensayo de tracción.
- M: Peso de la muestra en seco.
- $M'$ : Peso de la muestra sumergida en el líquido.
- MBS: Copolímero de Metilmetacrilato-Butadieno-Estireno.
- $\bar{M}_n$ : Peso molecular promedio en número.
- n: índice de pseudoplasticidad.
- $n_p$ : Índice de la Ley de potencia del flujo de polímeros reblandecidos.
- $N_1$ : Primera diferencia de esfuerzos normales.
- P: Carga.
- PB: Polibutadieno.
- PBT: Polibutilén Tereftalato.
- PC: Policarbonato de Bisfenol A.
- PELBD: Polietileno Lineal de Baja Densidad
- $P_L$ : Carga límite donde se presenta la fractura.
- PMMA: Polimetilmetacrilato o Polimetacrilato de Metilo.
- $P_{max}$ : Carga máxima.
- $P_o$ : Carga al momento del inicio de extensión de grieta.
- PP: Polipropileno.
- PPO: Polióxido de Fenileno.
- PS: Poliestireno.
- $P_y$ : Carga al momento de la cedencia.

- $P_{yc}$ : Carga al momento de la cedencia den un ensayo de compresión.  
 $P_{5\%}$ : Carga estimada con un incremento de flexibilidad en un 5 %.  
 $r, \Phi$ : Coordenadas polares.  
 $r_p$ : Radio de la zona plástica circular.  
 $R$ : Constante Universal de los gases. (8,134)  
 $R_p$ : Extensión de la zona plástica lineal propuesta por *Dugdale*.  
 $RI$ : Resistencia al Impacto.  
 $S$ : Distancia entre apoyos.  
 $SAN$ : Copolímero de Estireno-Acrilonitrilo.  
 $SEM$ : Microscopía Electrónica por Barrido.  
 $SENB$ : Geometría de probeta con una entalla extrema ensayada en flexión (*Single Edge Notched in Bending*).  
 $St$ : Estireno.  
 $t$ : Tiempo.  
 $t_1$ : Tiempo característico de la relajación de una estructura reticular.  
 $T$ : Temperatura.  
 $\bar{T}$ : Superficie de tracción.  
 $T_{app}$ : Módulo de rasgado aplicado.  
 $T_b$ : Temperatura de transición frágil-dúctil.  
 $TEM$ : Microscopía Electrónica de Transmisión.  
 $T_g$ : Temperatura de Transición vítrea.  
 $T_g'$  y  $\Delta T_g'$ : Transición vítrea y ancho de transición de la fase conjugada rica en PC.  
 $T_g''$  y  $\Delta T_g''$ : Transición vítrea y ancho de transición de la fase conjugada rica en ABS.  
 $T_{g-f}$ : Transición vítrea final.  
 $T_{g-m}$ : Transición Vítrea media.  
 $T_{g-o}$ : Transición vítrea de inicio “*onset*”.  
 $T_m$ : Módulo de rasgado o de *Paris*.  
 $T_m$ : Temperatura de Fusión.  
 $T_{ref}$ : Temperatura de referencia.  
 $u$ : Energía de deformación por unidad de espesor.  
 $\bar{U}$ : Vector desplazamiento.  
 $U^*$ : Energía hasta la carga  $P_{5\%}$  o  $P_{max}$ , corregida por efectos de indentación.  
 $U_e$ : Energía elástica de deformación.  
 $U_{enlace}$ : Costo energético de ruptura de un enlace.  
 $U_p$ : Componente plástica de la energía de deformación.  
 $U_Q$ : Energía consumida hasta la carga  $P_{5\%}$  o  $P_{max}$ .

- $U_T$ : Energía interna total.  
 $U_y$ : Energía consumida hasta la cedencia.  
 $v^*$ : Volumen de Activación de *Eyring*.  
 $v$ : Velocidad de desplazamiento de mordazas.  
 $v'_{ABS}$  ;  $w'_{ABS}$ : Fracción en volumen y en peso de ABS en la fase conjugada rica en PC.  
 $v'_{ABS*}$ : Fracción de volumen de ABS estimada.  
 $v''_{PC}$  ;  $w''_{PC}$ : Fracción en volumen y en peso de PC en la fase conjugada rica en ABS.  
 $v_{ABS}$ : Fracción de volumen de ABS determinada a partir de los valores de densidad experimental de cada composición de mezcla.  
 $V_{ABS}$ : Fracción volumétrica de ABS.  
 $v_{cr}$ : Fracción volumétrica crítica para la formación de *Craze internas*.  
 VICAT: Temperatura de indentación VICAT.  
 $w$ : Ancho de probeta.  
 $(w-a)$ : Longitud de ligamento.  
 $w_{ABS}$ : Fracción en peso nominal de ABS añadido.  
 $W_{ABS}$ : Peso nominal de ABS.  
 $W_c$ : Trabajo para la formación de grieta.  
 $W_e$ : Trabajo esencial de fractura.  
 $W_f$ : Trabajo Total de fractura.  
 $W_{n.e}$ : Trabajo no esencial.  
 $w_{PC}$ : Fracción en peso nominal de PC añadido.  
 $x, y$ : Ejes de coordenadas.  
 $x_{cr}$ : Distancia crítica intercavidades para la nucleación de una *Craze interna*.  
 $Y$ : Factor geométrico, función de  $a/w$ .  
 $Y'$ : Deflexión de una barra prismática.  
 $Y_0$ : Valor de la flecha al momento del inicio de la extensión de grieta.  
 $\alpha$ : Constante geométrica de proporcionalidad.  
 $\beta$ : Factor de forma de la zona plástica.  
 $\delta^*$ : Ángulo de desfasaje.  
 $\delta_s$ : Parámetro de solubilidad.  
 $\delta_y$ : Alargamiento al momento de la cedencia.  
 $\frac{\partial U_T}{\partial a}$ : Tasa de liberación de Energía de deformación del sistema.  
 $\frac{\partial U'_T}{\partial a}$ : Tasa de liberación de Energía en la propagación catastrófica de la grieta.  
 $\Delta a$ : Extensión de grieta.

$\Delta C_p$ : Calor específico de la transición.

$\Delta E^*$ : Barrera de energía de activación del modelo de *Eyring*.

$\Delta G_m$ : Energía Libre de mezclado.

$\Delta H_m$ : Entalpía de mezclado.

$\Delta T_g$ : Ancho de la Transición Vítrea.

$\dot{\epsilon}$ : Razón de deformación extensional.

$\epsilon_y$ : Deformación al momento de la cedencia.

$\Phi$ : Factor de calibración de la energía. Función polinómica de la geometría del ensayo.

$\Phi_r$ : Fracción volumétrica de caucho.

$\dot{\gamma}$ : Velocidad de deformación en cizalla.

$\dot{\gamma}^*$ : Valor de velocidad de cizalla donde la viscosidad aparente es:  $\frac{\eta_o + \eta_\infty}{2}$

$\gamma$ : Factor de proporcionalidad en el postulado de la teoría de Plasticidad.

$\gamma_c$ : deformación de cizalla.

$\gamma_o$ : Amplitud de la deformación sinusoidal en cizalla.

$\gamma_s$ : Energía de superficie por unidad de área.

$\Gamma$ : Energía superficial de vacíos.

$\eta$ : Viscosidad aparente.

$\eta'$ : Viscosidad dinámica.

$\eta''$ : Componente fuera de fase de la viscosidad.

$\eta^*$ : Viscosidad Compleja.

$\eta_\infty$ : Viscosidad aparente a altas velocidades de cizalla.

$\eta_d$ : Viscosidad aparente de la fase dispersa.

$\eta_e, \eta_p$ : Factores elástico (e) y plástico (p) del trabajo durante la propagación de la grieta.

$\eta_m$ : Viscosidad aparente de la matriz.

$\eta_o$ : Viscosidad aparente a bajas velocidades de cizalla. Región Newtoniana.

$\eta_{ss}$ : Viscosidad “estática”.

$\nu$ : Coeficiente de *Poisson*.

$\nu_e$ : Densidad de enredos.

$\nu_i$ : Coeficiente de tensión interfacial.

$\rho_{ABS}$ : Densidad del ABS.

$\rho_e$ : Radio de la punta de la entalla.

$\rho_{Et-OH}$ : Densidad del etanol.

$\rho_m$ : Densidad de la mezcla.

$\rho_{PC}$ : Densidad del PC.

$\rho_{ref}$ : Densidad a la temperatura de referencia.

$\sigma$ : Tensión aplicada.

$\sigma_{11}$ : Tensión normal en el eje 1.

$\sigma_{22}$ : Tensión normal en el eje 2.

$\sigma_{33}$ : Tensión normal en el eje 3.

$\sigma_C$ : Tensión de *Crazing*.

$\sigma_{cr}$ : Tensión de inicio de una *Craze interna*.

$\sigma_f$ : Tensión máxima en la cara de tracción en un ensayo de flexión.

$\sigma_{ij}$ : Componente del tensor esfuerzo en la dirección  $ij$ .

$\sigma_L$ : Tensión límite.

$\sigma_m$ : Tensión máxima.

$\sigma_{nom}$ : Tensión nominal.

$\sigma_y$ : Tensión a la Cedencia.

$\sigma_{yc}$ : Tensión a la cedencia en compresión.

$\tau$ : Tensión de cizalla aplicada.

$\tau'$ : Componente en fase de la tensión de cizalla.

$\tau''$ : Componente fuera de fase de la tensión de cizalla.

$\tau_o$ : Amplitud de la tensión sinusoidal en cizalla aplicada.

$\omega$ : Frecuencia.

$\omega_e$ : Trabajo específico esencial de fractura.

$\omega_f$ : Trabajo específico total de fractura.

$\omega_p$ : Trabajo específico plástico.



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Cuando seleccionamos un plástico para una aplicación determinada, centramos la atención en las propiedades mecánicas que este presenta, de ahí que, considerando la baja tenacidad relativa que presentan los materiales plásticos, sea de gran importancia los esfuerzos que se realicen para lograr una mejora substancial en este parámetro.

En un principio los trabajos se centraron en la obtención de poliméricos a partir de nuevos monómeros, como fue el caso del Policarbonato (PC) y las Polisulfonas. Si bien los resultados fueron óptimos desde el punto de vista mecánico, adolecían en cuanto a costos de producción y transformación se refiere.

Es entonces cuando aparece la alternativa de la modificación de materiales comerciales existentes con partículas elastoméricas. Una de las vías planteadas fue la copolimerización, es decir la síntesis de un material polimérico partiendo de dos monómeros convencionales, uno de ellos, preferentemente, de carácter elastomérico. Los primeros productos presentaban características extremas indeseables. Por un lado una tenacidad elevada con muy poca rigidez y temperatura de reblandecimiento lo que limitaba excesivamente su uso. En el otro extremo, sistemas altamente entrecruzados, sumamente frágiles y prácticamente infusibles, lo que dificultaba su transformación.

El avance más importante en la producción de polímeros tenaces se registra a finales de la década de los 40 cuando aparece en el mercado las primeras modificaciones importantes de polímeros estirénicos como el *Poliestireno de Alto Impacto* (HIPS) y posteriormente el *Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno* (ABS), que hasta la fecha mantienen su supremacía en el mercado de polímeros resistentes a choques.

Ambos sistemas puede decirse que están basados en la idea de *Ostromislensky* [1] y la revisión del proceso realizada por *Amos* [2], posteriormente patentado por la Dow Chemical Company. Básicamente disolviendo el látex de butadieno sin entrecruzar en Estireno, y polimerización asistida por agitación que promueve una inversión de fase obteniéndose una matriz de poliestireno, en el caso del HIPS, con dominios elastoméricos de butadieno que presenta injertos estirénicos, lo que promueve una adhesión óptima entre las fases.

Paralelamente, la investigación para la optimización de los procesos de copolimerización prosigue y aparecen nuevos productos con prestaciones aceptables como lo son los

copolímeros en bloque y/o tipo estrella de Estireno-Butadieno, sin embargo no llegan a competir contra el HIPS y ABS.

Gracias al avance tecnológico en los sistemas de transformación, se plantea una nueva alternativa: el mezclado mecánico de polímeros de propósito general con agentes de carácter reforzante, ya sean fibras con alta rigidez específica, partículas elastoméricas u otros sistemas poliméricos (homopolímeros, copolímeros o los ya citados HIPS y ABS).

Como ejemplo, puede ser citada la mezcla de *Polióxido de fenileno* (PPO) con HIPS introducida en el mercado a finales de los años 60 con el nombre comercial de NORYL. A partir de entonces la manufactura de mezclas de polímeros ha tenido un crecimiento importante, tanto así que un buen número de polímeros multicomponentes que contienen modificadores de impacto han sido introducidos sobre todo en la industria automotriz, tales como las basadas en poliamidas, polióxido de fenileno, poliésteres y Policarbonatos.

## 1.1.- GENERALIDADES DEL MEZCLADO DE POLÍMEROS

El mezclado físico de polímeros además de ser un método sencillo para la obtención de nuevos materiales plásticos con aplicaciones específicas, resulta generalmente más económico que los métodos de síntesis convencional (polimerización y copolimerización), siendo su mayor desventaja la limitada miscibilidad de la mayoría de los sistemas poliméricos.

A nivel termodinámico una mezcla es “*miscible*” cuando el cambio de energía libre de mezclado ( $\Delta G_m$ ) es negativo. Considerando la ecuación 1.1.1, esta condición en sistemas poliméricos sólo se logra si la entalpía de mezclado ( $\Delta H_m$ ) es negativa, ya que el cambio entrópico ( $\Delta S_m$ ) al mezclar sistemas de alto peso molecular es generalmente despreciable [3]

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1.1)$$

Debido a que el proceso de mezclado de especies no polares es endotérmico, las mezclas de homopolímeros no interactivos son casi siempre “*inmiscibles*”. Por lo tanto la variación entálpica dependerá fundamentalmente de las interacciones entre las cadenas de polímeros. De ahí que la única vía, según criterios termodinámicos, para obtener mezclas *miscibles* es la selección de pares de polímeros con estructuras químicas capaces de establecer interacciones específicas del tipo que permiten un mezclado exotérmico ( $\Delta H_m < 0$ ) [3-6].

En sistemas parcialmente miscibles, el grado de interacción interfacial juega un papel muy importante. Si esta es muy baja, la resistencia a esfuerzos mecánicos se ve

disminuida, posiblemente más allá de la de los materiales de partida, presentándose lo que se ha denominado una *desviación negativa* de la Ley aditiva de mezclas:

$$F_m = v_1F_1 + v_2F_2 \quad (1.1.2)$$

siendo  $v$  la fracción volumétrica y  $F$  la propiedad de interés de la mezcla ( $m$ ), fase 1 (1) y fase (2).

Hay que acotar que además del grado de adhesión interfacial, dichas propiedades también vienen determinadas por la dispersión y morfología, que no sólo dependen de la termodinámica del sistema sino también de las propiedades reológicas de los homopolímeros, composición de la mezcla, condiciones de mezclado y la tensión interfacial del sistema [7,8].

Existen varios métodos para la preparación de mezclas, siendo quizás con el que se logra un mezclado más “intimo” de los componentes el mezclado por solución, es decir disolución de los sistemas en un solvente común y posterior extracción del solvente, etapa que acarrea los mayores inconvenientes y encarecimiento del proceso. Otra posibilidad es el mezclado en forma de látex (suspensión) y posterior coagulación, limitándose a polímeros obtenidos por emulsión.

Sin embargo el que presenta mayor atractivo a nivel industrial es el mecánico, donde los materiales son mezclado en “fundido” por acción cizallante. En este caso el sistema de mezclado empleado debe presentar un mínimo de requerimientos para un diseño óptimo entre los que se puede enumerar:

1. *Uniformidad en los campos tensionales tanto en corte como elongacional.*
2. *Flexibilidad en el control de la temperatura, presión y tiempo de residencia.*
3. *Capacidad de homogeneización de fluidos con diferentes propiedades reológicas.*
4. *Homogeneización efectiva antes del inicio de la degradación.*
5. *Flexibilidad para el cambio de los parámetros de mezclado de forma controlada.*

Desafortunadamente, si bien los requerimientos parecen ser sencillos, el diseño de un equipo que satisfaga estas condiciones presenta ciertas dificultades. La Tabla 1.1.1 presenta las ventajas y desventajas en el uso de 3 de los equipos más usadas en la actualidad para el mezclado mecánico de polímeros.

**Tabla 1.1.1.-** Ventajas y desventajas de algunos de los sistemas de mezclado mecánico más usados [3].

Equipo	Tipo	Ventajas	Desventajas
Extrusora Doble-husillo	Mezclador en continuo	Flujo uniforme a alta cizalla. Tiempo de residencia corto. Flexibilidad y facilidad en el cambio de parámetros.	Costoso.
Extrusora mono-husillo	Mezclador en continuo	Económico. Flexibilidad en cuanto a cambio de configuración y parámetros de mezclado.	Dificultad en el control de parámetros. Bajo nivel cizallante. Tiempo de residencia relativamente largo, así como generación de zonas muestras (estancamiento de material).
Mezclador interno	Mezclador discontinuo	Buen control de parámetros. Campos tensionales uniformes.	Costoso. Ciclos de mezclados largos. Variabilidad entre cargas.

Una extrusora doble husillo ofrece las ventajas de un cizallamiento óptimo combinado con la continuidad del proceso, sin embargo el mezclado en mono husillo puede llegar a ser igualmente efectivo si se adapta en línea un mezclador estático ( tipo kneader).

Existen 3 tipos de diferentes de morfología: dispersa, estratificada y de fases co-continuas; el predominio de una sobre otra está determinada por la relación de elasticidad y viscosidad del fluido y otros parámetros reológicos, por lo que para una composición constante pueden obtenerse diferentes morfología dependientes del proceso de mezclado empleado.

Algunos autores proponen, y parecería 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.

No obstante, hay que considerar el tamaño de fase dispersa, si es demasiado pequeña podría actuar como concentrador de tensiones antes que de refuerzo, definiéndose entonces un tamaño crítico de fase dispersa para que ejerza un refuerzo efectivo dependiente de la matriz que la contenga.

Se dice que para lograr una dispersión fina y homogénea la viscosidad en “fundido” del componente mayoritario debe ser mayor a la del minoritario, con lo que se lograría un mayor cizallamiento de la fase dispersa, este criterio ha sido propuesto por *Heikens et al.* [9] y *Lipatov* [10] en mezclas de *Poliestireno (PS)/ Polietileno lineal de baja densidad (PELBD)*.

Otros autores consideran, y quizás sea el criterio más empleado, que cuando las viscosidades en fundido de los homopolímeros son iguales, ambos son similares a nivel hidrodinámico por lo que tanto la matriz como la dispersión se deforman en igual magnitud, como un continuo, generándose una dispersión más fina [6,8,9,11,12].

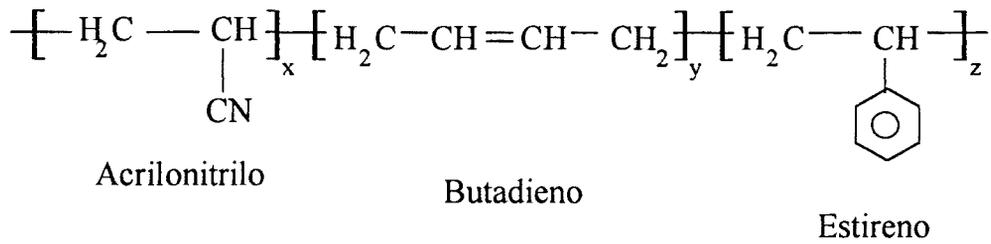
Debido a las bajas velocidades de difusión que presentan los sistemas poliméricos en general, las mezclas de polímeros parcialmente miscibles por lo general raras veces están en equilibrio termodinámico. Si bien se lograra alcanzar condiciones próximas a este equilibrio durante la etapa de mezclado, éstas no necesariamente se conservan una vez transformado en el producto final [3].

Así se tiene que para estos sistemas si la cizalla durante el procesado es menor que la impuesta durante el mezclado, puede favorecerse la coalescencia de la fase dispersa con detrimento de las propiedades mecánicas finales. Esta transformación morfológica puede aminorarse empleando agentes compatibilizantes que estabilicen la dispersión [3,7,13, 15]

## 1.2.- ANTECEDENTES EN MEZCLAS PC/ABS.

El terpolímero de *Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)*, cuyas unidades repetitivas se presentan en la figura 1.1.1, fue desarrollado en la década de los 50 y quizás constituye, junto con el *Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)*, una de las primeras familias de polímeros reforzados que tuvo gran aplicabilidad ingenieril.

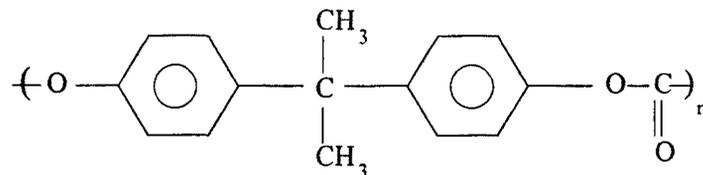
Los grados comerciales que actualmente se conocen, suelen ser una mezcla de copolímeros, específicamente *Estireno-Acrilonitrilo (SAN)* como fase mayoritaria y un copolímero de injerto *Butadieno-Estireno-Acrilonitrilo*, generando una morfología compleja, de tipo Núcleo-Carcasa (*core-shell*), donde una matriz continua de SAN presenta dominios de *Polibutadieno (PB)* con una superficie de SAN injertado y subinclusiones de SAN libre. Incluso existen grados donde coexistan partículas de PB entrecruzadas libres.



**Figura 1.1.1.-** Unidades repetitiva involucradas en el terpolímero Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS).

Tiene un excelente balance de resistencia, rigidez y tenacidad, sin embargo son deficientes en algunas propiedades críticas como Temperatura de distorsión bajo carga (HDT) y resistencia al ataque de solventes [15,16].

El *Policarbonato de Bisfenol A* (PC), cuya unidad estructural se presenta en la figura 1.1.2, es obtenido a partir de la policondensación de un dihidróxi con un derivado de ácido carbónico. Fue introducido al mercado a finales de los 50, encontrando rápida aceptación comercial debido a su transparencia, alta tenacidad y excelentes propiedades termo-mecánicas.



**Figura 1.1.2.-** Unidad repetitiva del Policarbonato de Bisfenol A (PC).

Sin embargo presenta ciertos inconvenientes como su extrema sensibilidad a la formación de grietas por acción de medios activos (“stress cracking”), a las radiaciones UVA, así como una pérdida excesiva de tenacidad por la existencia de pequeñas fisuras. Aunado a su difícil procesamiento y altos costes de producción, han motivado el desarrollo de formulaciones que ofrezcan un mejor balance de propiedades como es el caso del mezclado con terpolímeros reforzantes, específicamente el ABS [15,16].

En estas mezclas el PC contribuye con sus propiedades mecánicas y térmicas mientras que el ABS contribuye en la procesabilidad, economía y mejora en cuanto a sensibilidad frente a la entalla se refiere, de ahí que las mezclas presentan una excelente tenacidad, buena resistencia a la distorsión por calor y alta rigidez, encontrando gran aceptación en la industria automotriz, eléctrica, equipos de oficina y del hogar [17].

Como se ha dicho anteriormente, un aspecto importante en el mezclado de polímeros es el grado de solubilidad que se presente entre los componentes, lo cual establecerá por una parte el estado morfológico del sistema y por otro el grado de efectividad en la transferencia de tensiones entre las fases, responsables en gran medida de las propiedades finales del sistema.

Muchos autores coinciden en definir a las mezclas PC/ABS como un sistema *parcialmente miscible* debido a los desplazamientos observados en los valores de Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de cada una de las fases con respecto a los materiales de partida, determinados tanto por Calorimetría diferencial por barrido (DSC) como por análisis termomecánico-dinámico (DMTA) [18-19]. *Herpels y Mascia* [19] han llegado a definirlos como un sistema trifásico, constituidas por una fase PC/SAN miscible, PC/PB inmisible y la matriz de PC o ABS, según sea el componente mayoritario.

Sin embargo otros autores han atribuido estos desplazamientos a la redistribución de las fracciones de bajo peso molecular del copolímero, en este caso de la fase de SAN libre, actuando como plastificantes internos de la fase mayoritaria [21].

Al ser el ABS por sí sólo un sistema heterogéneo, cabe esperar que el grado de miscibilidad varíe con el contenido y composición del SAN empleado [19]. *Kolarik y Lednicky* [22] han demostrado mediante DSC y por medidas indirectas del grado de efectividad en la transmisión de tensiones entre fases - p. ej. midiendo la variación de la Tensión a la cedencia ( $\sigma_y$ ) con el contenido y composición del terpolímero- que el máximo de interacción se alcanza con un contenido de *Acrilonitrilo* (AN) ente 24 y 27 % en peso respecto a Estireno.

Si bien el grado de miscibilidad juega un papel importante, también lo es el grado de dispersión es decir la morfología del sistema. Varios autores hacen referencia a un proceso de inversión de fases o pérdida de homogeneidad morfológica en el intervalo entre 30 % y 70 % en peso de terpolímero en el medio, presentándose una morfología de tipo co-continua y/o estratificada [18-22].

Como se sabe, en los procesos de transformación tradicionales y en especial el de moldeo por inyección, el estado morfológico del sistema está caracterizado por un gradiente a lo largo de la sección de la pieza. *Lee, Hiltner y Baer* [23-24] determinaron las características de este gradiente morfológico en mezclas PC/ABS, reportando la coexistencia de dominios aislados y homogéneos, localizados en la zona central de la sección, con estructuras de tipo collar (“bead-string”), localizadas hacia la superficie de la pieza. Según estos autores el predominio de una estructura sobre otra a lo largo de la dependerá tanto de la composición de la mezcla como del espesor de probeta.

Se han realizado múltiples esfuerzos para tratar de describir la tendencia general de las propiedades mecánicas en función de la composición de estos sistemas, principalmente en lo referente a *Resistencia al Impacto* (RI). Existen opiniones divergentes en cuanto a la tendencia que siguen los valores de este parámetro. Así se tiene que *Suarez et al.* [23], mezclando en una extrusora monohusillo, reportan un comportamiento con desviación negativa de la Ley aditiva de mezclas (ecuación 1.1.2).

Por otro lado *Kurachi y Ohta* [26] y *Chun, Maeng y Suh* [18] describen un comportamiento sinérgico en este parámetro (RI) en los intervalos 60-90% y 30-80% en peso de PC, respectivamente. Ambos emplearon equipos con una mejor efectividad de mezclado: extrusión doble-husillo y Kneader type respectivamente.

Hay que tomar en cuenta que las medidas de RI tal y como se plantean en las diferentes normas, no reflejan una propiedad intrínseca del material ya que dependen, además de la naturaleza química del material, de factores externos como: geometría y tipo del ensayo, método de preparación de probetas, historia termo-mecánica del material, entre otras. De ahí que exista tanta discrepancia en los resultados reportados. Lo que si es evidente es el efecto del tipo de equipo empleado en la preparación de las mezclas en las propiedades finales del sistema.

Con respecto a otras propiedades mecánicas todos coinciden en reportar una disminución de la tensión a cedencia, poca disminución o modificación en la rigidez de los sistemas, disminución de la elongación a la ruptura [18,25,26].

De acuerdo con la revisión bibliográfica efectuada, existen pocos trabajos que reporten de forma sistemática a diferentes velocidades de deformación los parámetros de fractura según la *Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal* (LEFM) y/o la *Mecánica de la Fractura Elasto-plástica* (EPFM) en este tipo de mezclas.

*Seidler y Grellman* [27] determinaron, aplicando el concepto de Integral J y del *Módulo de rasgado* ( $T_m$ ) postulado por *Paris* [28], el valor  $J_{IC}$  mediante las técnicas de impacto CHARPY instrumentado tanto a bajas temperaturas (-70 y -30°C) como a temperatura ambiente, de mezclas comerciales de PC/ABS, cubriendo el rango de composiciones entre 45 y 70 % en peso de PC.

Aparentemente, el comportamiento de iniciación de la propagación está determinado por el contenido de ABS por encima de -30°C y el valor de  $T_m$  es dependiente de la morfología del sistema, siendo a bajas temperaturas mayor en las composiciones que presentaron una dispersión fina y sin orientación preferencial. A temperatura ambiente el factor predominante es el ancho de la distribución de tamaños de partículas, siendo aquellas mas ancha la que presente un valor menor de  $T_m$ .

A bajas velocidad de deformación sólo se podemos presentar una hipótesis en cuanto a la tendencia que podría obtenerse tomando como base sistemas en los que el componente mayoritario es el PC con una segunda o tercera fase de tipo elastomérico, como es el caso de las mezclas de *Policarbonato(PC)/Polibutilentereftalato(PBT)/Modificador de impacto (IM)* [29] y/o *Policarbonato(PC)/Estireno-Acrilonitrilo(SAN)/Metil-metacrilato-Butadieno-Estireno (MBS)* [30], PC/MBS [31].

Todos coinciden en reportar un aumento del consumo de energía para el inicio de propagación de grieta apreciable a partir de un 10 % en peso de fase elastomérica en el medio, lo cual puede ser extrapolado a nuestros sistemas.

A nivel fractográfico existe un buen número de estudios en estos sistemas, tanto a baja como a altas velocidades de deformación, así como en diferentes geometrías de sollicitación.

*Lee, Hiltner y Baer* [33] hacen hincapié en los diferentes modos de fractura que pueden presentar las mezclas PC/ABS como consecuencia por un lado del estado morfológico que se obtiene y por otro de los diferentes tipos de fractura que presentan los componentes por separado. Estos autores, centrándose en la ruptura a tracción de probetas con entallas en forma de V sin agudizar, identifican 3 modos de fractura dúctil, según la composición del sistema.

Para composiciones ricas en PC, el modo de fractura se corresponde con el de rasgado por corte en condiciones de tensión plana. En el rango intermedio de composiciones, se presenta lo que se denomina modo mixto “pop-in”, caracterizado por una región central en forma de túnel, relacionado con un estado de tensión triaxial, y las líneas de desgarramiento dúctil hacia los extremos exteriores de las probetas.

Para el rango mayoritario en ABS, se observa el modo de fractura “*herringbone*” o “*chevron*”, con un patrón similar al esqueleto de un pez. Este es un modo de fractura en condiciones de deformación plana y está caracterizado por un crecimiento discontinuo de la grieta como consecuencia de la intersección de la grieta principal con otras secundarias. Este tipo de patrón si bien es indicativo de fragilidad, presenta una deformación plástica considerable, de ahí que sea catalogado como fractura dúctil [35].

Diversos trabajos reportan, en mezclas con matriz PC y segunda o tercera fase elastomérica, que el principal mecanismo de refuerzo lo constituye la cavitación de las partículas de caucho contribuyendo a la relajación del estado triaxial de tensiones durante el proceso de deformación [32-37].

Sin embargo, como demostraron *Ishikawa y Chiba* [33] en mezclas PC/ABS, dependerá de factores como contenido, tamaño, dispersión y distancia interpartículas, lo cual

determinará el predominio de un mecanismo sobre otro (crazes vs. cedencia por cizalla). Estos autores dejan claro que para bajas proporciones de ABS, mas que refuerzo se presenta una fragilización del sistema , ya que no hay capacidad de estabilización de la grieta o *crazes* formados.

Es importante acotar que en todos los trabajos a los que se ha hecho referencia en esta sección, la proporción de fase elastomérica en el en la segunda fase se ubicaba en el rango de 10 a 20 % en peso y un tamaño de dominio de PB alrededor de 1 micra, sensiblemente diferente al empleado en la presente tesis.

### **1.3.- OBJETIVOS**

El objetivo principal de este trabajo es contribuir al conocimiento de los mecanismos de deformación y fractura de mezclas de PC/ABS moldeadas por inyección, por lo menos en el rango de composiciones ricas en PC, así como ofrecer un estudio completo en cuanto a las variaciones en propiedades físicas, químicas y mecánicas de este tipo de mezclas.

#### **1.3.1.- Selección de materiales de partida y preparación de las mezclas.**

La selección del tipo de ABS se basó en los datos obtenidos a nivel bibliográfico, considerando que el máximo de interacción entre el SAN y PC se alcanza para un contenido de 25-27 % de *Acrilonitrilo* (AN).

El mezclado se efectuó directamente en la inyectora, esto con la finalidad de determinar el grado de efectividad que se alcanza en cuanto a dispersión se refiere en este tipo de equipos sin necesidad de efectuar un mezclado mecánico y granzeado previo.

#### **1.3.2.- Caracterización fisico-química.**

En esta fase fueron determinadas la densidad de los diferentes sistemas, así como las propiedades calorimétricas (Tg mediante DSC) y termo-mecánicas (HDT, VICAT) con la finalidad de establecer la influencia del contenido de terpolímero en estas propiedades. Así mismo, se realizó un análisis mediante *Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier* (FTIR) para determinar tanto la composición real del terpolímero empleado así como las posibles modificaciones de las señales características correspondiente a cada fase. Ambos grupos de resultados permitirían establecer el grado de interacción entre las fases constituyentes de las mezclas.

#### **1.3.3.- Caracterización reológica.**

Mediante reometría dinámica y una configuración placas paralelas, se determinaron las propiedades reométricas tanto de los materiales de partida como de las composiciones

obtenidas. En el primer caso el estudio se centro en la determinación de la temperatura óptima de mezclado según el criterio de igualdad de viscosidades de los componentes. En el caso de las mezclas, la intensión se centró en la determinación de una ecuación reológica que permitiera caracterizar de forma cuantitativa el comportamiento de estos sistemas en el fundido.

#### **1.3.4.- Caracterización morfológica.**

Como se sabe las piezas moldeadas por inyección presentan un gradiente morfológico a lo largo del espesor de la misma y que determinará hasta cierto punto el comportamiento final del sistema. Es por ello que mediante las técnicas de *Microscopía Electrónica por Barrido* (SEM) y *Transmisión* (TEM), se realizó un estudio exhaustivo de las variaciones morfológicas que presentan este tipo de materiales en función de la composición o contenido de ABS.

#### **1.3.5.- Caracterización mecánica.**

Fueron determinados los parámetros característicos de propiedades mecánicas clásicas: Tracción, Compresión y Flexión a diferentes velocidades de sollicitación. De esta forma se determinó, de una forma indirecta, el grado efectividad de transmisión de tensiones entre las fases.

#### **1.3.6.- Determinación de los parámetros de fractura postulados en la Mecánica de la fractura Elástico-Lineal (LEFM) y Elastoplástica (EPFM).**

Con la finalidad de obtener de forma cuantitativa parámetros intrínsecos que caracterizaran el proceso de fractura tanto a bajas como a altas velocidades de sollicitación (Impacto). Adicionalmente se aplicó el análisis de *Trabajo esencial de fractura* con el objeto de evaluar una nueva metodología en el tratamiento de datos obtenidos en estudios cuantitativos de la fractura de sistemas dúctiles.

#### **1.3.7.- Estudio Fractográfico.**

Aplicando las técnicas de *Microscopía óptica por reflexión* (MOR) y *Microscopía electrónica de barrido* (SEM) sobre las diferentes superficies de fractura obtenidas, con la finalidad de verificar los micromecanismos de deformación que se presentan en este tipo de sistemas y las posibles variaciones que se presente en función de la composición del sistema.



## CAPITULO 2

### ASPECTOS TEÓRICOS

El mecanismo de refuerzo por el cual actúe una segunda fase elastomérica vendrá determinado por la manera en que falle la matriz, es por ello que se ha considerado importante realizar una revisión teórica de los mecanismos más importantes que se presentan durante el proceso de deformación de matrices poliméricos.

#### 2.1.- MECANISMOS DE DEFORMACIÓN EN HOMOPOLÍMEROS

Los mecanismos de deformación en los materiales plásticos en general son una combinación de procesos viscoelásticos y plásticos. Si se fija una temperatura de ensayo se tiene que los procesos viscoelásticos presentan cierto grado de reversibilidad, mientras que los plásticos no. Sin embargo, existen algunos procesos viscoelásticos que presentan una recuperación tan lenta, que para la escala de tiempo del experimento pueden considerarse como procesos plásticos.

Los micromecanismos de deformación en sistemas poliméricos pueden ser agrupados en dos tipos:

##### a) Procesos de cizalla

En los que el material no presenta pérdida de cohesión molecular y por tanto no se presentan variaciones apreciables del volumen.

##### b) Procesos de cavitación

El material sufre descohesión molecular con lo que la densidad del sistema varía drásticamente. Dentro de este grupo entran los procesos de formación de vacíos y *Crazes*, considerados como precursores de la fractura frágil del sistema.

#### 2.1.1.- CEDENCIA POR CIZALLA

Es el fenómeno principal observado en los procesos de deformación por cizalla, ocurre esencialmente a volumen constante y conduce a un cambio permanente en la forma de la probeta. El proceso puede manifestarse en forma difusa cuando la deformación es

relativamente homogénea a lo largo de la sección sometida a las tensiones o bien en zonas muy localizadas

En líneas generales, suele decirse que el fenómeno de cedencia en sistemas semicristalinos es del tipo localizado, ya que tiene lugar por deslizamientos en planos específicos como resultado del deslizamiento de dislocaciones en la dirección donde se registra el máximo de tensión de corte [38].

En el caso de materiales amorfos, las grandes deformaciones que se presentan durante la deformación requieren de movimientos coordinados de segmentos de cadenas más grandes por lo que el proceso es menos localizado, tendiendo a manifestarse en forma difusa. No obstante, se ha demostrado que también pueden presentarse bandas localizadas en estos tipos de materiales como consecuencia de una “*inhomogeneidad*” en la deformación.

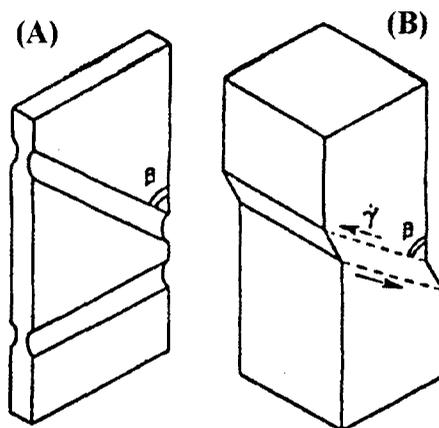
Estas “*inhomogeneidades*” en la deformación son atribuidas a la presencia de defectos internos o superficiales, que conllevan al fenómeno de ablandamiento por deformación (“strain softening”), lo que significa que una vez que una parte de la muestra ha cedido, puede continuar deformándose a menores valores de tensiones, y de ahí que sea más fácil para esta parte del material continuar deformándose antes que otra parte diferente de la muestra inicie la cedencia. La manifestación de este fenómeno se ve favorecida en condiciones de ensayo que muestre un máximo pronunciado de tensión seguido por una gran caída durante la cedencia, condiciones que son promovidas por bajas temperaturas y altas velocidades de deformación.

La cedencia localizada puede manifestarse de dos formas, o bien los conocidos *cuellos de estrangulación* o bien las denominadas *Bandas de cizalladura*, dependiendo de las características geométricas de la pieza. La figura 2.1.1. muestra en forma esquemática cada una de ellas.

La aparición de cuellos se asocia a piezas o probetas donde las restricciones de deformación en una de las dimensiones no se vea impedida, como es el caso de probetas delgadas en general o aquellas voluminosas en las que por ejemplo existan mecanismo de relajación de la triaxialidad como la cavitación de partículas.

En el caso de piezas gruesas, donde el cambio de volumen esté restringido, las deformaciones por lo menos en dos de las dimensiones del cuerpo, está imposibilitada, por lo que se observara un deslizamiento en la dirección de corte máximo sin estrangulación.

El plano de deslizamiento en ambos casos debería coincidir con el plano donde la tensión de corte es máxima, es decir a 45° de la tensión aplicada en el caso de un ensayo uniaxial.



**Figura 2.1.1.-** Manifestación de la cedencia localizada. (A) Cuello de estricción. (B) Banda de cizalladura. Tomado de la referencia [38]

Sin embargo se ha encontrado que para el caso de ensayos en compresión uniaxial este ángulo es menor al esperado, y mayor en tensión uniaxial. Esta discrepancia se ha atribuido a:

- Alta anisotropía delante de la banda de corte.
- Cambios volumétricos durante la propagación de la banda y/o cuello.
- Medición del ángulo  $\beta$  después de haber descargado la probeta, produciéndose cierta recuperación de la deformación.

Pueden llegarse a manifestar varias bandas de cizalla cuya cinética de propagación vendrá determinada tanto por la temperatura como por la velocidad de deformación global a que esté sujeto el sistema. Una vez que se interceptan dos o más de estas bandas, debido a la alta orientación molecular existente en cada una de ellas, puede presentarse escisiones de cadenas o desenmarañamientos que conducen a la formación de una grieta [39].

Dentro de un mismo sistema puede presentarse una transición de cedencia difusa a localizada, favorecida por el aumento de la velocidad de deformación o disminución de la temperatura [39].

Inicialmente se pensó que el fenómeno de cedencia se debía al ablandamiento del sistema por un aumento de la temperatura durante el ensayo, sin embargo se ha demostrado que el calentamiento adiabático sufrido a las velocidades de deformación usuales en la determinación de las propiedades tensiles es moderado y se presenta después y no antes de la manifestación del fenómeno.

Otros autores han considerado este fenómeno como un proceso de flujo activado por el estado de tensiones generado, siguiendo el modelo propuesto por *Eyring* [40], considerando la dependencia de la tensión a la cedencia con la temperatura y la velocidad de deformación.

En este modelo se asume que existe una barrera energética de activación ( $\Delta E^*$ ) que debe ser sobrepasada para que se presente la deformación, y la presencia de tensiones reduce la altura de esta barrera para saltos en la dirección de avance del proceso (flujo) incrementándola para los procesos opuestos al flujo. Esto conlleva a una expresión de la velocidad de deformación al momento de la cedencia ( $\dot{\epsilon}_y$ ) en términos de la tensión a la cedencia ( $\sigma_y$ ):

$$\dot{\epsilon}_y = A \exp \left[ -\frac{\Delta E^* - v^* |\sigma_y|}{RT} \right] \quad (2.1.1)$$

donde  $v^*$  es el volumen de activación,  $A$  es una constante preexponencial,  $R$  la constante universal de los gases (8,314 J/K.mol) y  $T$  la temperatura absoluta a la cual se realiza el ensayo.

*Bauwens-Crowet, Bauwens y Homes* [41] demostraron que el PC se ajusta a este modelo, obteniendo  $v^* = 6,5 \text{ nm}^3$  y  $\Delta E^* = 309 \text{ kJ/mol}$ . Si bien el significado físico que pudiera estar asociado con el parámetro  $v^*$  no es claro, suelen decir que el volumen de activación representa el volumen umbral que ocupa el mínimo de segmentos de cadenas para que se presente la cedencia [42].

*Robertson* [43] considera que un simple análisis con el modelo Eyring no explica el retardo observado entre la aplicación de la carga y la aparición de cedencia en un ensayo de creep, proponiendo un modelo de fluidización inducida por tensiones. De acuerdo con esta teoría, las conformaciones moleculares son alteradas durante la aplicación del campo de tensiones hasta que se llega a una estructura más fluida donde la viscosidad cae a niveles permisibles para la cedencia.

*Argon* [44] ha propuesto una aproximación alternativa considerando la energía de activación para la formación de pliegues en las cadenas del sistema. De acuerdo con esta teoría, la energía elástica local almacenada es liberada tras la formación de pares de pliegues entre cadenas adyacentes, aumentando la deformación por corte. Las predicciones del modelo han mostrado ser consistentes con las observaciones experimentales en cuanto a la dependencia de la cedencia con la presión, temperatura y velocidad de deformación en polímeros vítreos.

### 2.1.2.- CRAZING

Cuando a un polímero se le aplica una tensión de tracción se pueden crear en él microvacíos que se desarrollan en un plano perpendicular a la máxima tensión principal que no llegan a coalescer para formar una grieta sino que están estabilizados por fibrillas de material. Esta región localmente deformada que consiste en un sistema interpenetrado de microvacíos y fibrillas de polímeros se conoce con el nombre de *Craze* [39].

El material altamente orientado que constituye las fibrillas sirve de puente entre las caras del *Craze*, por lo que a diferencia de una grieta o vacío, entre las caras de esta estructura existe cierta capacidad de transmisión de carga.

Mediante *Microscopía Electrónica de Transmisión* (TEM) se ha conseguido determinar que estas estructuras están constituidas entre un 40 y 60 % en volumen de polímero y presentan los siguientes rangos de dimensiones:

- Diámetro de fibrillas: entre 10 y 40 nm
- Diámetro de microvacíos: entre 10 y 20 nm.
- Espesor entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$

En cuanto a su longitud pueden ir desde fracciones de milímetros hasta fracciones de centímetros, dependiendo si las condiciones de ensayo son tales que se previene una falla temprana y propagación de la grieta.

La aparición de estas estructuras ocasionan una variación en la propiedad óptica del sistema. Al presentar una composición diferente a las regiones no deformado, tienen un índice de refracción diferente, comportándose como pequeños espejos en materiales transparentes y zonas turbias en los opacos.

Mientras que la cedencia por cizalla está asociada con el comportamiento dúctil, el fenómeno de *Crazing* lo está a la respuesta frágil, siendo cierto, esto último, para polímeros monofásicos como el *Poliestireno* (PS), *Polimetacrilato de metilo* (PMMA), *Policarbonato* (PC) en ciertas condiciones, entre otros. Para sistemas multifásicos como el *Poliestireno de Alto Impacto* (HIPS), el copolímero *Estireno-Acrilonitrilo* (SAN), este micromecanismo está vinculado al aumento de tenacidad que presentan [39].

El origen, crecimiento y culminación del proceso de *Crazing* es un tema muy debatido aun en nuestros días. La mayoría de los esfuerzos se han centrado en determinar las condiciones de tensiones bajo las cuales estas crecen, presentando como principal inconveniente el desconocimiento con exactitud de los campos de tensiones generados en las imperfecciones donde generalmente se inician.

## Iniciación

La secuencia básica de los eventos involucrados en la iniciación de una *Craze*, según *Kramer* [45], puede resumirse en las siguientes fases:

- 1.- *Deformación plástica local por cizalla en la vecindad de un defecto*, que conlleva a generación de tensiones laterales significativas. Sin embargo si se genera una cizalla alta, el núcleo del *Craze* no se generará, por lo que se considera como el paso crítico en el proceso.
- 2.- *Nucleación de vacíos* para relajar la “contracción triaxial” generada por las tensiones laterales.
- 3.- *Crecimiento del vacío y endurecimiento por deformación de los ligamentos poliméricos* que intervienen a medida que la orientación molecular se presenta. La estructura de la *Craze* incipiente es estabilizada de esta forma y la *Craze* puede propagarse en condiciones tensionales apropiadas.

El hecho de que el paso 1 constituya el determinante en la nucleación sugiere la existencia de un tamaño crítico de núcleo, lo cual encuentra soporte en trabajos realizados en HIPS, donde se ha determinado que tamaños de partículas de caucho muy pequeñas no son eficaces para aumentar la tenacidad del sistema.

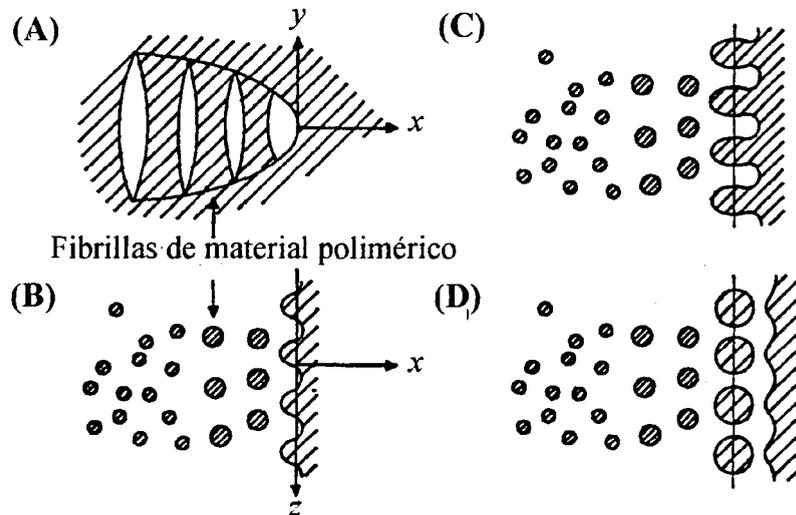
Si un tamaño crítico está involucrado en la iniciación de un *Craze*, será necesario que el nivel de tensión se mantenga lo suficientemente alto por lo menos por encima de la distancia entre dos núcleos. Ya que la magnitud de la concentración de tensiones alrededor de una partícula de caucho se escalará con el tamaño de la partícula, es de esperarse que partículas muy pequeñas no satisfagan este criterio, y de ahí que sean pobres agentes nucleantes de *Craze* como se ha observado.

## Propagación

El mecanismo de propagación de una *Craze* no está bien establecido, sin embargo parece ser el más aceptado el postulado por Argon y Salama de inestabilidad de menisco similar al descrito por Taylor, según las observaciones efectuadas por TEM en muestras de PS. Un esquema del proceso se presenta en la figura 2.1.2., donde se observa que el material que ha entrado en cedencia en la interfase cóncava aire/polímero en la punta del *Craze* rompe y va produciendo fibrillas por repeticiones sucesivas del proceso.

La culminación del proceso de propagación puede presentar por un frenado de la misma como consecuencia de un consumo total del material. Sin embargo, debido al aumento

continuo de la tensión local, las fibrillas pueden llegar a romperse, generándose una grieta por coalescencia de los microvacíos, originando un grieta y posterior fractura del material.



**Figura 2.1.2.-** Esquema del crecimiento de una Craze por el mecanismo de inestabilidad de menisco. Tomado de la referencia [46].

Si la velocidad de propagación de la grieta que ha generado por la ruptura de estas fibrillas es lenta, la propagación de la grieta está precedida por el crecimiento del Craze y la superficie de fractura presentará una apariencia pulida, presentándose cierta iridiscencia por la presencia de *Crazes* secundarias paralelas a la principal ubicadas debajo de la superficie.

A medida que la velocidad de la grieta se acelera, el lugar de la ruptura de las fibrillas oscila entre las dos paredes de la Craze, dando lugar a una apariencia de escamas o bandas sobre la superficie de fractura conocida como "*patch o mackerrel patterns*" o "*hackeld zone*". La formación de un manojo de *Crazes* en lugar de una sola en la punta de la grieta que avanza a gran velocidad, da lugar a una apariencia rugosa sobre la superficie [46-48].

Como se ve, la iniciación, crecimiento y ruptura de una Craze involucra una deformación plástica considerable y absorción local de energía, no obstante la cantidad total de energía plástica absorbida durante todo el proceso es relativamente baja como consecuencia de la alta localización y confinamiento en volúmenes pequeños de material característico del fenómeno.

La resistencia a la formación de *Crazes* parece aumentar cuando la tensión aplicada es paralela a la orientación de las moléculas, sin embargo una vez que se alcanza el valor

crítico de tensión, pueden aparecer un gran número de estas estructuras, relativamente pequeñas y finas.

Parece existir un valor crítico de peso molecular ( $M_n$ ) por debajo del cual no se aprecia formación de *Crazes*. Muchos autores han reportado que por encima de este valor, la cinética del proceso no es dependiente de este parámetro, no así el aspecto de las mismas. Para bajos  $M_n$  suelen ser cortas, gruesas e irregulares y en poca cantidad. Para pesos moleculares relativamente altos son más largas, finas y numerosas.

La presencia de agentes externos como por ejemplo líquidos o gases, pueden facilitar la generación de *Crazes* en el material. Este fenómeno se ha denominado “solvent *Crazing*” y/o “environmental stress cracking”, y suele aplicarse al hecho de presentar una alta sensibilidad a la formación de *Crazes* por debajo de la tensión crítica para su formación, debido a la capacidad de ciertos fluidos - no necesariamente buenos solventes del material - de plastificación del material. Pareciera ser que una vez iniciado el *Craze*, el fluido entra en los microvacíos por capilaridad y viaja rápidamente a la punta del mismo donde promueve el crecimiento de la estructura.

Si bien el *Crazing* es una respuesta a tensiones, estas no necesariamente tienen que ser externas. Las tensiones internas provocadas por una contracción diferencial durante el enfriamiento del molde puede ser de magnitud suficiente para iniciar *Crazes* en piezas moldeadas por inyección. Igualmente, pueden generarse por la relajación de moléculas altamente orientadas ya sea por efecto de un calentamiento o por absorción de líquidos.

### **2.1.3.- ASPECTOS MOLECULARES DE LA DEFORMACIÓN**

La deformación en la mayoría de los sistemas poliméricos presenta contribuciones de los dos micromecanismos descritos, manifestándose a nivel macroscópico aquel que se presente en mayor proporción, lo cual depende de la naturaleza del polímero, de la temperatura y de la velocidad de deformación. Por lo que sería lógico pensar en posibles interacciones entre ambos procesos.

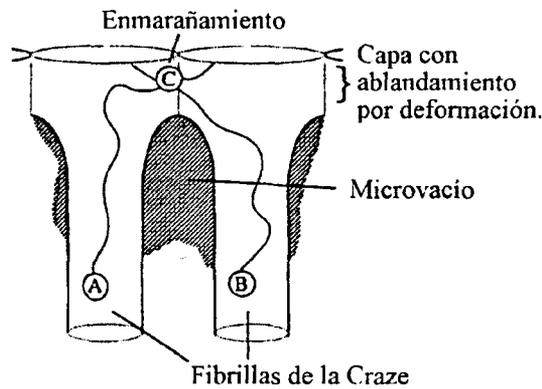
Una posibilidad es que la *Craze* se encuentre con una banda de corte existente y se frene debido a la orientación molecular dentro de la banda. Por otro lado puede ocurrir que la banda de corte se origine en la punta altamente solicitada de la *Craze*, frenando su crecimiento, fenómeno denominado “*enrromamiento de por cizalla*” y común en polímeros reforzados.

La deformación por cizalla envuelve movimientos locales de segmentos de cadenas por lo que el peso molecular no es un factor determinante en el control de la respuesta a cizalla, por otro lado, las *Crazes* involucran movimientos de largo alcance, permitiendo a las cadenas la orientación en fibrillas, siendo en este último caso el peso molecular de

relativa importancia, ya que por debajo de un valor crítico no hay formación de *Craze*s estables.

La existencia de un peso molecular crítico para el *Crazing*, la competencia entre *Crazing* y *Cedencia por cizalla* y los efectos de la velocidad de deformación y temperatura en las propiedades mecánicas de los sistemas poliméricos pueden atribuirse a los enmarañamientos que se presentan entre las cadenas moleculares del sistema.

La formación y propagación de una *Craze* implica la pérdida en el número de enmarañamientos, bien sea por ruptura de cadenas o desenredos de los mismos en una capa que presenta ablandamiento por deformación, de manera que dos cadenas puedan moverse en una u otra fibrilla según se muestra en el esquema de la figura 2.1.3. La independencia de la *Tensión de Crazing* ( $\sigma_c$ ) con el peso molecular pasado cierto valor crítico, indica que la escisión de cadenas es el factor dominante [49].



**Figura 2.1.3.-** Esquema del mecanismo de estiramiento superficial durante el crecimiento de una Craze. Tomado de la referencia [39].

Se ha desarrollado una expresión de la energía superficial de los vacíos creados ( $\Gamma$ ) en una *Craze*, considerando un término energético de Van der Waals ( $\gamma$ ) y el costo energético de ruptura de enredos, que puede ser relacionado con la tensión crítica de propagación de *Craze* vía inestabilidad de menisco ( $\sigma_c$ ) [45, 50]:

$$\Gamma = \gamma + \frac{1}{4} d v_e U_{\text{enlace}} \quad (2.1.2a)$$

$$\sigma_c \propto [\Gamma \sigma_y(T)]^{1/2} (\dot{e})^{1/2 n_p} \quad (2.1.2b)$$

donde:  $v_e$  es la densidad de enredos,  $U_{\text{enlace}}$  costo energético de ruptura de un enlace,  $\sigma_y$  es la tensión a cedencia,  $\dot{e}$  la velocidad de deformación tensil y  $n_p$  es la constante empírica

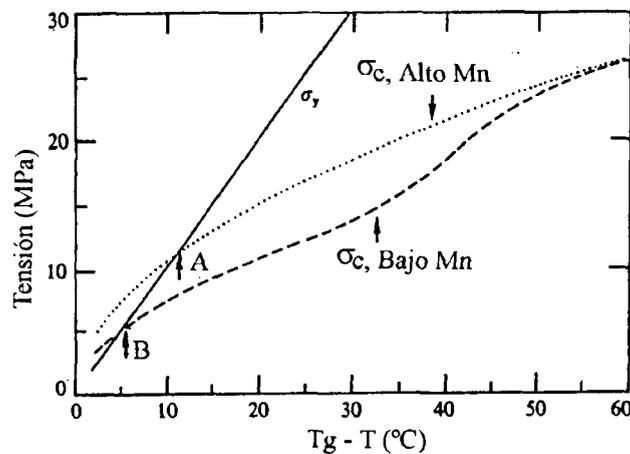
de la ecuación potencial constitutiva del flujo de polímeros reblandecidos por deformación.

De la relación 2.1.2b se concluye que para un valor bajo de  $v_e$  se alcanza un valor de  $\sigma_c$  razonable mientras que para valores altos el valor crítico es muy alto lo cual suprimiría la formación y propagación de *Crazes*, caso que se observa en la práctica y ha sido reportado para el PC.

En la mayoría de los sistemas poliméricos existe una temperatura a la cual se presenta una transición de un comportamiento frágil a uno dúctil, denominada *Temperatura de transición frágil-dúctil* ( $T_b$ ), aspecto que puede ser interpretado en términos de cambio de micromecanismo de deformación predominante.

Al tener lugar el desenmarañamiento de cadenas, se presenta una disminución de  $\sigma_c$ , siendo mas drástica para cadenas cortas que para cadenas más largas. A medida que la temperatura aumenta la tensión a cedencia también caerá, cobrando importancia la posibilidad de deformación por cizalla antes que la formación por *Craze* debido a la mayor sensibilidad de  $\sigma_y$  con la temperatura.

Esta transición ocurrirá a menores temperaturas para cadenas largas que para las cortas ya que los últimos tienen un valor inferior de  $\sigma_c$ . Un esquema de la situación se presenta en la figura 2.1.4.



**Figura 2.1.4.-** Variación de la transición frágil-dúctil para un PS de (A) alto peso molecular (*Mn*) y (B) bajo peso molecular. Tomado de la referencia [39].

Al considerar la naturaleza viscoelástica de los sistemas poliméricos se esperaría que una disminución de la velocidad de deformación tuviera el mismo efecto que el aumento de la

temperatura, sin embargo hay que destacar que frente a ambas variables el  $\sigma_y$  es más sensible a la temperatura que no a la velocidad de deformación.

Finalmente, la idea de competencia entre cizalla y *Crazing* por desenmarañamiento o escisiones de cadenas permiten explicar la aparición de modos mixtos de deformación. El caso de *Crazes* enromados por cizalla correspondería a *Crazes* por escisión que crece a altas velocidades de deformación (que favorece la ruptura de cadenas) dando paso a cizalla a medida que la velocidad de deformación local disminuye por la disminución de la longitud de cadena.

## 2.2.- MECANISMOS DE REFUERZO EN MEZCLAS MULTIFÁSICAS CON PARTÍCULAS ELASTOMÉRICAS.

La forma en que el caucho trabaja como refuerzo depende de la manera en que la matriz falle. Cuando la tensión para iniciar una *Craze* ( $\sigma_c$ ) es menor que la tensión de cedencia ( $\sigma_y$ ), el mecanismo de falla será por “*Crazing*”, actuando las partículas de caucho como iniciadores de *Crazes*.

Por el contrario, si  $\sigma_c > \sigma_y$ , la matriz fallará por cedencia por cizalla, actuando las partículas de caucho como iniciadores de bandas de cizalladura. La mezcla de ambos mecanismos ocurre cuando  $\sigma_c \cong \sigma_y$  o cuando ocurre alguna interacción entre las bandas y los *Crazes*.

Sin embargo, para un refuerzo efectivo por parte de la partícula de caucho, existen ciertos requerimientos que debe cumplir esta segunda fase y que resumiremos a continuación.

### 2.2.1.- EFECTO DE LA SEGUNDA FASE ELASTOMÉRICA

#### a) Miscibilidad, dispersión y distribución de las partículas:

El tamaño de la partícula y distribución dependerá de la miscibilidad entre constituyentes de la mezcla y de la forma en que son mezclados. Si la miscibilidad es buena las partículas de caucho serán muy pequeñas y se distribuirán a una escala molecular, por lo que en vez de ofrecer un refuerzo efectivo ocasionarán la concentración de tensiones y disminución de la resistencia o tenacidad del sistema, sobre todo en aquellos sistemas que fallan por *Crazing*. Si son inmiscibles, que es lo común, las partículas pueden dispersarse en forma macroscópica muy grandes para poder actuar como refuerzo [38].

El nivel óptimo de dispersión depende de la identificación del mecanismo de deformación predominante en la deformación de la matriz. En general aquellas matrices en las que predomine el *Crazing* requerirá de tamaños de partículas mayores que en las de cizalla.

La dispersión en sistemas multifásicos puede ser descrita a través de la deformabilidad (D) de la dispersión siguiendo la relación de Taylor modificada [3]:

$$D = \frac{\tau d}{\dot{\gamma} \eta_m v_i} f\left(\frac{\eta_d}{\eta_m}\right) \quad (2.2.1)$$

donde:  $\tau$  es la tensión de corte aplicada,  $v_i$  es el coeficiente de tensión interfacial,  $d$  es el diámetro del dominio,  $\dot{\gamma}$  la velocidad de deformación aplicada y  $f(\eta_d/\eta_m)$  es una función entre las viscosidades aparentes de la fase dispersa ( $\eta_d$ ) y la matriz ( $\eta_m$ ).

Según esta relación una disminución de la tensión interfacial (aumento de la adhesión interfacial) trae como consecuencia una disminución en el tamaño de la dispersión como consecuencia de su mayor deformabilidad. Por lo que la coalescencia durante el mezclado puede evitarse si la tensión interfacial entre las fases es baja.

### **b) Concentración:**

En líneas generales, un aumento de la concentración de partículas trae como consecuencia una disminución del módulo de elasticidad y de la resistencia a tracción sin importar si la matriz es frágil o pseudo dúctil, igualmente tienden a disminuir la temperatura donde se presenta la transición de una fractura con características frágiles a una dúctil ( $T_b$ ).

También hay que considerar el efecto que produce sobre el grado de dispersión de la fase secundaria. Es de esperarse que un aumento en el contenido de la fase secundaria disminuya el grado de deformabilidad del sistema y/o aumente las posibilidades de coalescencia de las fases [3].

### **c) Tamaño de la partícula:**

El tamaño óptimo o crítico ( $d_c$ ) de partícula para que se presente el refuerzo dependerá de la forma en que falle la matriz. En matrices frágiles  $d_c$  dependerá del número de enmarañamientos que presente la matriz y tiende a disminuir a medida que aumenta la densidad de enredos  $v_c$  [39].

En el caso de sistemas pseudo-dúctiles, donde se presenta una clara transición dúctil-frágil ( $T_b$ ), existe un  $d_c$  dependiente de la concentración y el tipo de segunda fase, por debajo del cual el refuerzo no tiene lugar.

Existen modelos matemáticos que tratan de unificar en un parámetro estructural tanto el tamaño promedio de partícula ( $d_c$ ) como la concentración del cual dependa la transición dúctil-frágil. Aparentemente, según *Wu* [51], el que mejor se adecua es el modelo de percolación o conectividad entre partículas, en el que se asume que la transición ocurre cuando la distancia entre las superficies de dos partículas vecinas,  $I_D$ , alcanza un valor crítico ( $I_{DC}$ ):

$$d_c = I_D \left[ \left( \frac{\pi}{6\Phi_r} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (2.2.2)$$

siendo  $\Phi_r$  la fracción volumétrica de caucho. La relación ha sido establecida y comprobada en poliamidas donde para una distancia interpartícula  $I_D < I_{DC}$  se presenta refuerzo.  $I_D$  depende de la velocidad, temperatura, método de sollicitación y tensiones internas [38].

El origen de  $I_D$  ha sido interpretado en términos la percolación (conectividad) de ligamentos de matriz tal que  $I_D$  es mayor o igual a la distancia interpartícula o de un solapamiento de campo de tensiones. La interpretación inicial asume que a  $I_{DC}$  el proceso de cedencia que se propaga a través del ligamento cambia de deformación plana a tensión plana [22].

La teoría predice que las partículas de tamaño uniforme son más efectivas en el refuerzo de matrices pseudo-dúctiles; las partículas asimétricas (cintas o redes) son más efectivas que las esféricas; la floculación para formar dominios aislados de partículas disminuye el refuerzo, mientras que aquella para formar redes de partículas de caucho son benéficas para el refuerzo [36,52,53]

#### **d) Otros factores:**

- *Grado de contracción térmica que sufra la fase elastomérica:* la diferencia de contracciones entre la matriz y esta fase generará tensiones internas, lo que tendería a disminuir la tensión a cedencia local afectando el parámetro  $I_D$ , por lo que el tamaño óptimo de partícula se modificaría.

- *Módulo de Elasticidad de la fase elastomérica:* Su efecto es difícil de evaluar ya que depende del mecanismo de refuerzo que ejerza, bien como concentrador de tensiones que inicia una *Craze* o bandas de cizalladura o bien como relajador de tensiones hidrostáticas locales por cavitación de la partícula [52].

En el caso de poliamidas reforzadas, una diferencia entre los módulos de las fases causará una concentración de tensiones alrededor de la partícula, generando la nucleación de la *Craze* o de bandas de cortes, presentándose un refuerzo adicional si los campos de tensiones se solapan [51].

*Oxborough y Bowden* [54] han propuesto que habrá un incremento en la tenacidad cuando la relación entre los módulos de la fase elastomérica y de la matriz ( $E_r/E_m$ ) sea de 0,1, situación que coincide con un máximo en la concentración de tensiones.

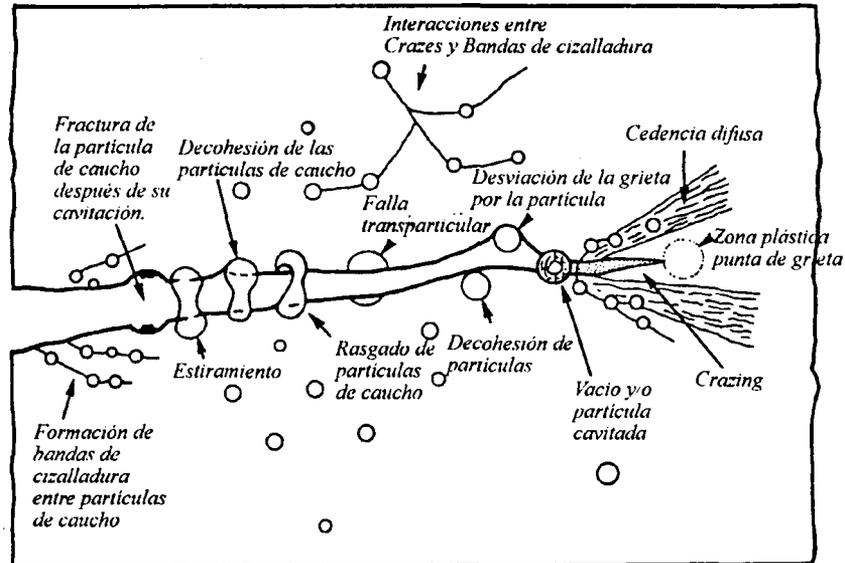
- *Grado de entrecruzamiento*: según Bucknall [55], es lo más deseable dada las altas deformaciones que puede alcanzar mediante fibrilación la fase elastomérica. Sin embargo este no debe ser muy elevado para evitar una excesiva fragilización de la fase minoritaria que tendería a actuar como partículas rígidas disminuyendo su capacidad de refuerzo.

- *Coefficiente de Poisson ( $\nu$ )*: Como será discutido más adelante, el proceso de cavitación de partículas contribuye al refuerzo del sistema y aparentemente se ve favorecida por la diferencia entre los  $\nu$  de la matriz y de la fase dispersa [16].

### 2.2.2.- MECANISMOS DE REFUERZO

El refuerzo de sistemas poliméricos se ha basado en la idea de extender los procesos disipadores de energía durante la deformación y/o propagación de la grieta más allá de la zona del proceso principal, con lo que se lograría un aumento de la absorción de energía por unidad de volumen del sistema, es decir un aumento de la tenacidad.

Muchos de los procesos disipadores de energía pueden ocurrir de forma simultánea dentro de un mismo material. La figura 2.2.1 presenta un esquema de los más significativos y que serán descritos a continuación.



**Figura 2.2.1.-** Esquema de los diferentes procesos o micromecanismos de deformación que actúan en un sistema reforzado con caucho. Tomado de la referencia [56].

### **2.2.2.1.- DEFORMACIÓN DE LA PARTÍCULA DE CAUCHO**

*Merz, Claver y Siebert* [57] propusieron este mecanismo en HIPS y *Kunz-Douglas, Beaumont y Ashby* [58] en resinas epoxi reforzadas con caucho. Sugirieron que las partículas actuaban como puentes entre las superficies de una grieta en pleno desarrollo previniendo el crecimiento de la misma hasta un tamaño catastrófico.

La principal desventaja es que sólo conciernen con la partícula de elastomérica en vez de la matriz, además de no ofrecer una justificación al fenómeno de emblanquecimiento (*stress-whitening*) observado en sistemas reforzados por partículas elastoméricas.

En realidad, esta acción “puente” de la partícula de caucho, que a la larga contribuye a la reducción de la concentración de tensiones, y su posterior ruptura, es de importancia secundaria en el incremento de la tenacidad en los polímeros multifásicos [38,42,45].

### **2.2.2.2.- MÚLTIPLE CRAZING**

Se ha demostrado que las partículas de elastómero juegan un papel doble, iniciando y controlando cada una de ellas el crecimiento de las *Crazes*. En condiciones de tracción, las *Crazes* son iniciadas en los puntos de máxima intensificación de tensiones, es decir en el ecuador de la partícula de caucho, siendo triaxial si existe buena adherencia a la matriz, y se propagan en forma normal al máximo de tensión principal aplicada. Sin embargo pueden ser desviadas por interacciones entre el campo de tensiones entre las partículas [59].

El crecimiento de estas estructuras finaliza cuando encuentra otra partícula, evitando la formación de *Crazes* muy grandes, por lo que se presentan un gran número de *Crazes* pequeñas en contraste con los sistemas sin modificadores de impacto donde se genera un pequeño número de *Crazes* grandes. El *Crazing múltiple* que ocurre a lo largo de un volumen determinado de material multifásico ocasiona la alta absorción de energía y el emblanquecimiento extensivo que estos sistemas registran.

*Donald y Kramer* postularon dos criterios necesarios para la iniciación de *Craze* a partir de partículas de caucho [60]:

- 1.- *La concentración de tensiones elásticas inicial en la partícula tiene que ser mayor que la concentración de tensiones en la punta de una Craze.*
- 2.- *La distancia en la cual debe extenderse esta tensión crítica debe ser de por lo menos el equivalente a 3 fibrillas de Craze desde la partícula hasta la matriz, lo*

*que explicaría la imposibilidad de que se inicien Crazes a partir de partículas pequeñas.*

El nivel de tensiones es independiente del tamaño de partícula pero la extensión del campo generado depende de las dimensiones de la partícula.

Cabe destacar que las partículas de caucho no sólo actúan como concentradores de tensiones iniciando el *Crazing múltiple* a baja tensiones, sino que también se extienden y deforman con la matriz que presenta la *Craze*, aumentando de esta forma la estabilidad contra la fractura prematura.

### **2.2.2.3- CEDENCIA POR CIZALLA**

Este micromecanismo de deformación no solo actúa como un proceso absorbedor de energía sino que las bandas de corte generadas representan también una barrera para el crecimiento de *Crazes* retrasando la fractura.

*Newman y Stella* [61] demostraron que en el ABS la formación de cuello, estiramiento y el endurecimiento por deformación ocurren junto con la deformación plástica localizada de la matriz alrededor de la partícula de caucho.

Se propuso que la partícula genera suficiente tensión triaxial en la matriz que incrementa el volumen libre local y consecuentemente inicia una cedencia por cizalla extensiva y estiramiento de la matriz. Sin embargo falla en la explicación del emblanquecimiento y el hecho de que la tensión triaxial promueva *Crazing* y fractura frágil en vez de cedencia.

Estudios posteriores han permitido dilucidar el micromecanismo que se presenta en matrices que se deforman preferencialmente por cedencia. Se piensa que el más importante es la cavitación del caucho y la cedencia de la matriz pero no dice cual de los dos es primero.

### **2.2.2.4.- CRAZING Y CEDENCIA POR CIZALLA SIMULTÁNEOS**

Pueden ocurrir simultáneamente, siendo el dominante aquel por el cual la matriz sin modificar falla. La contribución de cada mecanismo dependerá del tamaño y dispersión de las partículas, concentración, velocidad y temperatura del ensayo, peso molecular de la matriz, entre otros factores [56].

Como ha sido explicado una posibilidad es que la *Craze* se encuentre con una banda de cizalladura existente y se frene debido a la alta orientación molecular dentro de la banda. Por otro lado puede presentarse que la banda de corte se origine en la punta altamente

solicitada de la *Craze*, frenando su crecimiento, fenómeno denominado “enrromamiento de por cizalla” y común en polímeros reforzados.

También, según *Donald* [ 39], las *Crazes* pueden crecer entre las bandas de cizalladura y debido a la orientación existente en estas últimas puede presentarse la rotura prematura, originando una grieta.

#### ***2.2.2.5.- CAVITACIÓN DE PARTICULAS***

La cavitación sólo se presenta en polímeros modificados y trae como consecuencia una reducción de la tensión hidrostática local promoviendo condiciones de tensión plana, que favorecen la aparición del fenómeno de cedencia a niveles de cargas inferiores a los esperados en el material sin modificación.

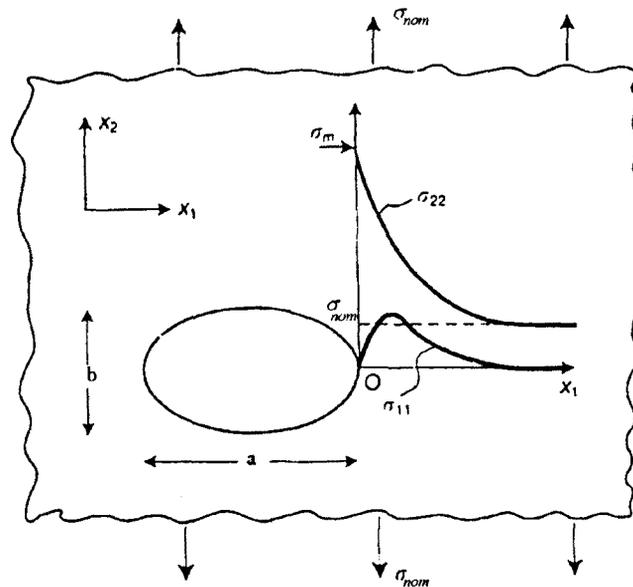
Este fenómeno se presenta cuando, por acción del campo de tensiones aplicado, se sobrepasa o bien la resistencia al rasgado de la partícula elastomérica o la resistencia de la interfase, con la consecuente descohesión entre los dominios [33].

De forma global se tiene que en presencia de una grieta aguda, la tensión triaxial existente en la punta de la grieta da lugar a una cavitación rápida y crecimiento de los vacíos, formándose una zona de vacíos y bandas de corte en la punta de la grieta durante la apertura de las superficies. Esta región enroma la punta de la grieta y en presencia de tensiones traccionales causa la formación de una zona plástica mayor que actúa como principal mecanismo de refuerzo.

La secuencia del proceso en presencia de partículas de elastómero podría ser la siguiente: concentración de tensiones al rededor de la partícula, aumentando la cedencia, para entonces cavitar absorbiendo mas energía y dando lugar a mas ablandamiento por deformación [56].

### 2.3.- ELEMENTOS DE LA MECÁNICA DE LA FRACTURA

La fractura de materiales frágiles ocurre como consecuencia de una amplificación de tensiones producida por pequeñas grietas o fisuras preexistentes desde la fabricación de la pieza, que modifican la distribución de tensiones a su alrededor tal y como se presenta en la figura 2.3.1.



**Figura 2.3.1.-** Esquema de amplificación de tensiones en la punta de una grieta elíptica pasante ubicada en una lámina de dimensiones infinitas. Tomada de la referencia [42].

Como se observa, la tensión  $\sigma_{22}$  alcanza un valor máximo ( $\sigma_m$ ) en la superficie de la elipse y decae a lo largo del eje  $x_1$  hasta llegar al valor de tensión nominal ( $\sigma_{nom}$ ), por lo que se podría estimar una amplificación de tensiones según la siguiente relación:

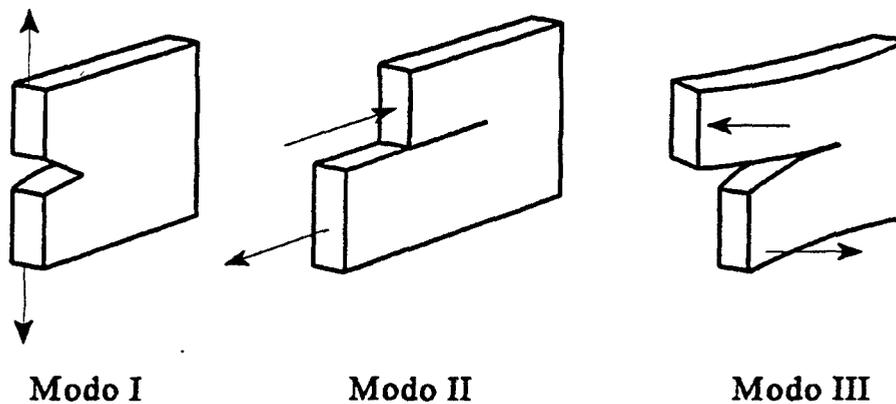
$$\text{Amplificación} = \frac{\sigma_m}{\sigma_{nom}} = \left(1 + \frac{2a}{b}\right) \quad (2.3.1)$$

Considerando la relación anterior se puede predecir que para grietas muy agudas ( $a/b \gg 1$ ), la amplificación de tensiones puede alcanzar 3 órdenes de magnitud, pudiendo superar el límite de resistencia teórica del material definida por la resistencia máxima de los enlaces covalentes que lo conforman.

Considerando este efecto de amplificación, *Griffith* [64] establece los fundamentos de la mecánica de la fractura, basado en el principio termodinámico de que una grieta se

propagará sólo si la energía disponible es suficiente para soportar su crecimiento [42]. O dicho de otra forma: *si la energía interna del sistema disminuye a medida que la grieta se propaga* [59].

Cuando un cuerpo es tensionado, las fisuras o grietas que este posea sufrirá una apertura que puede ser englobada en tres tipos, esquematizados en la figura 2.3.2: Modo I, apertura en tracción, Modo II, apertura por cizalladura paralela a la propagación de la grieta; y Modo III, apertura por desgarró. De estas la técnicamente más importante es la de modo I ya que conduce a una rotura más fácil del sistema, de ahí que los parámetros de fractura determinados mediante la mecánica de la fractura sean siempre en esta modalidad y tengan un subíndice I [59].



**Figura 2.3.2.-** Modos de apertura de grieta. Modo I: traccional; Modo II: cizalladura en el plano de la grieta; Modo III: rasgado. Tomado de la referencia [63].

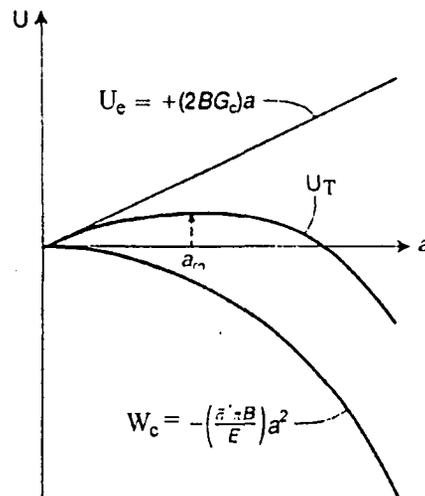
Para el establecimiento de los criterios de fractura de una manera cuantitativa, hay que considerar el comportamiento tensión-deformación del material, lo que ha llevado a la postulación de teorías como la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM), en la cual se asume que el material es de tipo *Hookeano* (Elástico ideal), y la Mecánica de la Fractura Elasto-plástica (EPFM), para aquellos materiales en que la propagación de grieta ocurre más allá del límite de linealidad entre la tensión y la deformación.

### **2.3.1.- MECÁNICA DE LA FRACTURA ELÁSTICO-LINEAL (LEFM)**

La aplicación de los criterios relacionados con esta teoría asume que el origen de la falla del cuerpo es una grieta con un radio de curvatura próximo a cero (idealmente aguda), en cuya zona de proceso (punta de la grieta) la relación entre la tensión y la deformación es lineal y descrita por la Ley de Hooke. En principio se han propuesto dos criterios diferentes que están relacionados entre si.

### 2.3.1.1.- CRITERIO ENERGÉTICO

Considerando una lámina como la mostrada en la figura 2.3.1, se puede decir que la energía total del sistema presenta dos componentes: la energía elástica de deformación ( $U_e$ ) y el trabajo de formación de grieta ( $W_c$ ), las cuales presentan contribuciones opuestas a la energía interna total del sistema ( $U_T$ ), tal y como se muestra en la figura 2.3.3.



**Figura 2.3.3.-** Variación de la energía interna con la longitud de grieta. Tomado de la referencia [42].

Como se puede observar, queda definido un valor de longitud de grieta,  $a_m$ , por debajo de la cual la grieta presenta un crecimiento lento y controlado, una vez superada esta dimensión la propagación se efectúa en forma catastrófica.

Tomando en cuenta el balance energético anterior y basado en el análisis de la distribución de tensiones para esta geometría efectuada por *Inglis* [65] e integrando el producto de las tensiones y deformaciones en cada elemento de la placa, Griffith obtuvo la siguiente expresión para la tasa de liberación de energía de deformación del sistema  $\partial U_T / \partial a$ :

$$-\frac{\partial U_T}{\partial a} = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} \quad (\text{en estado de tensión plana}) \quad (2.3.2a)$$

$$-\frac{\partial U_T}{\partial a} = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} (1 - \nu^2) \quad (\text{en estado de deformación plana}) \quad (2.3.2b)$$

donde  $\sigma$  es la tensión aplicada,  $a$  la longitud de grieta,  $E$  y  $\nu$  el módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson del material, respectivamente.

En un material frágil ideal, la tasa de liberación de energía en la propagación catastrófica de la grieta ( $\partial U'_T / \partial a$ ) es igual al trabajo realizado en contra de la atracción intermolecular para formar la superficie de fractura, que al ser dos superficies, la tasa de absorción de energía viene dada por:

$$\frac{\partial U'_T}{\partial a} = 2\gamma_s \quad (2.3.3)$$

donde  $\gamma_s$  es la energía de superficie por unidad de área. Por lo que el criterio para el inicio de propagación de grieta, quedaría de forma general:

$$-\frac{\partial U_T}{\partial a} = \frac{\partial U'_T}{\partial a} \quad (2.3.4)$$

Es importante acotar que para el desarrollo de estas ecuaciones se ha supuesto que no existe disipación de calor y que las superficies de la grieta son normales, es decir idénticas a una superficie no formada por propagación de grieta [42].

Experimentalmente, los valores obtenidos de este parámetro a partir de las ecuaciones 2.3.2 son varios órdenes de magnitud superior a los calculados a partir de las energías de enlace interatómico.

A este respecto, *Orowan* [66] e *Irwin* [67] sugirieron que la energía para la propagación de la grieta presenta una componente importante disipada en forma de trabajo plástico en la punta de la grieta favorecida por procesos adiabáticos.

Probablemente, debido a las condiciones geométricas, la zona plástica es muy pequeña comparada a las dimensiones del sistema, por lo que la distribución de tensiones elásticas no se ven drásticamente influenciadas por esta cedencia limitada, siendo válidas las ecuaciones anteriores, sustituyendo  $\gamma_s$  por un factor  $\gamma_p = \gamma_s + \omega_p$ , donde el término  $\omega_p$  abarca los procesos plásticos disipativos [42].

El criterio energético, basado esencialmente en la primera ley de la termodinámica, evita el problema de calcular las tensiones en la punta de la grieta, que son altamente dependiente del radio de curvatura en esta zona [38].

Siguiendo la sugerencia anterior, varios autores han preferido tomar este  $\gamma_p$  y definirlo como la *Tasa crítica de liberación de energía* ( $G_C$ ), por encima de cuyo valor la propagación de grieta será catastrófica, quedando la siguiente expresión:

$$G_c = \frac{\sigma_L^2 \pi a}{E} (1 - \nu^2) \quad (\text{en condiciones de deformación plana}) \quad (2.3.5)$$

A medida que una grieta se propaga la *Compliance* o flexibilidad del sistema elástico (C) varía, por tanto, para una evaluación adecuada de  $G_c$  a partir de los datos obtenidos experimentalmente habría que considerar dicha variación.

La energía de deformación de una probeta por unidad de espesor (u) en una probeta con espesor B, en la que se ha obtenido una flecha total h al momento de evaluar la carga P, está dada por la siguiente expresión [38]:

$$u = \frac{Ph}{2B} \quad (2.3.6)$$

Diferenciando esta expresión con respecto a la longitud de grieta (a), se puede determinar el parámetro G o variación de energía interna con la extensión de grieta:

$$G = \frac{du}{da} = \frac{\left( P \frac{dh}{da} + h \frac{dP}{da} \right)}{2B} \quad (2.3.7)$$

La *Compliance* (C) de un sistema elástico y lineal puede ser determinada en la región elástica como:  $C = h/P$ , por lo que la variación de la flexibilidad con la longitud de la grieta quedaría expresada:

$$\frac{dC}{da} = \frac{1}{P} \frac{dh}{da} - \frac{h}{P^2} \frac{dP}{da} \quad (2.3.8)$$

combinando las ecuaciones 2.3.7 y 2.3.8 se llega a la siguiente expresión para G:

$$G = \frac{P^2}{2B} \frac{dC}{da} \quad (2.3.9)$$

que evaluada a la carga límite donde se presenta la fractura del sistema ( $P_L$ ) reportaría el valor  $G_c$ .

### 2.3.1.2.- CRITERIO TENSIONAL

Como criterio alternativo se ha propuesto que una grieta se propagará cuando la distribución de tensiones alrededor de la punta de la grieta alcance un estado crítico. Al igual que en la aproximación de *Griffith* [64], las tensiones muy cercanas a la punta de la grieta no son tomadas en consideración, pero como el radio de la punta es tan pequeño

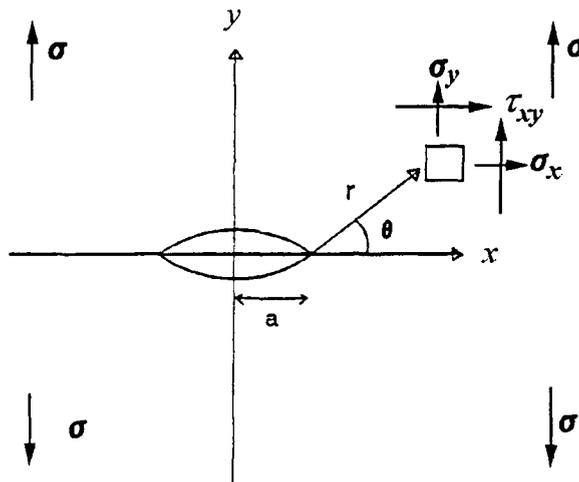
comparado con la longitud de la grieta, que no tiene influencia en el estado general de distribución de tensiones alrededor de la grieta.

Considerando una lámina infinita con una grieta centrada, como la que se presenta en la figura 2.3.4, *Westergaard* [68] demostró que para una grieta solicitada perpendicularmente al plano de la grieta, las tensiones vienen dadas por la expresión general:

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f(\Theta) \quad (2.3.10)$$

siendo  $\sigma_{ij}$  la componente del tensor en la dirección  $ij$ ,  $r$  y  $\Theta$  las coordenadas polares de un punto tomando como origen del sistema de referencia la punta de la grieta,  $f(\Theta)$  una función de serie trigonométrica, y  $K$  el factor de intensificación de tensiones, expresado como:

$$K = \sigma\sqrt{\pi a} \quad (2.3.11)$$



**Figura 2.3.4.-** estado de tensión en las proximidades de la grieta de un cuerpo sometido a una tensión externa uniforme ( $\sigma_0$ ). Tomado de la referencia [44]

Seleccionando apropiadamente  $K$ , la misma ecuación describe las tensiones cerca de la punta de una grieta bajo todo tipo de geometría de sollicitaciones. La ventaja del factor de intensidad de tensiones es que combina en una sólo parámetro las 3 variables: tensión aplicada, longitud de la grieta y geometría de la probeta. De una forma general  $K$  puede ser descrita por la siguiente expresión:

$$K = Y\sigma a^{1/2} \quad (2.3.12)$$

siendo Y un factor geométrico definido por la relación longitud de grieta/ancho de probeta ( $a/w$ ). En este caso la grieta iniciará su propagación cuando se alcance un K crítico ( $K_c$ ).

Un problema se hace evidente, las tensiones  $\sigma_y$  y  $\sigma_x$  tienden a infinito a medida que la distancia  $r$  se hace cero. Un análisis continuo de tensiones pierde sentido cuando se discuten distancias del orden de dimensiones atómicas [42], además de que las grandes deformaciones en la punta de la grieta conllevan a cierto enrromamiento, y las tensiones disminuirán hasta valores que el material puede soportar.

### 2.3.1.3.- RELACIÓN ENTRE EL CRITERIO TENSIONAL Y EL ENERGÉTICO

Los valores críticos tanto del factor de intensificación de tensiones ( $K_c$ ) como de la tasa de liberación de energía ( $G_c$ ) son dependientes de las condiciones de deformación: *tensión plana y/o deformación plana*. En general el valor  $K_c$  en condiciones de tensión plana es siempre superior que el obtenido en condiciones de deformación plana debido a las menores deformaciones contraccionales que se presentan en la tensión plana [59].

El estado de tensión triaxial dominante en la fractura en condiciones de *deformación plana* reduce la ductilidad y conduce a propagaciones de grietas a menores valores críticos, además de no presentar variaciones importantes con el espesor de probeta.

El  $K_c$  determinado en estas condiciones - *deformación plana* - es conocido como la *Tenacidad a la fractura* y se denota como  $K_{IC}$ , el subíndice I indica el modo de apertura de la grieta, que como se ha dicho el de tracción ( Modo I) es el que conduce a propagaciones más rápidas. Las mismas acotaciones pueden ser empleadas en el caso del criterio energético, definiéndose, en este caso como  $G_{IC}$  [59].

*Irwin* [69] demostró la relación existente entre  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ . Cuando la intensificación de tensiones alcanza su valor crítico, entonces la tasa de liberación de energía debe alcanzar también su valor crítico, obteniéndose la siguiente relación para un estado de deformación plana:

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E}(1 - \nu^2) \quad (2.3.13)$$

Para asegurar las condiciones de *deformación plana* la geometría de las probetas empleadas en la determinación deben guardar la siguiente relación [70]:

$$B, (w-a), a \geq 2,5 (K_{IC}/\sigma_y)^2 \quad (2.3.14)$$

Debido a que la tensión en la proximidad de la punta de avance de la grieta es muy elevada puede llegarse a sobrepasar el límite elástico del material, produciéndose una no-linealidad entre la tensión y la deformación. Sin embargo, si esta zona es suficientemente pequeña, el campo de tensiones no sufre mucha desviación respecto del caso lineal y podemos utilizar la LEFM.

*Irwin* [71] propuso que la existencia de una zona plástica hace que la grieta actúe como si fuese más larga que su tamaño físico, es decir, que como resultado de la plasticidad de la punta de la grieta los desplazamientos son más largos y la rigidez es menor que la situación estrictamente elástica [72].

Esta “longitud de grieta extra” ha sido determinada considerando en un principio un modelo de zona plástica circular [71], sin embargo en el caso de polímeros dúctiles parece ser más adecuado el tratamiento de esta zona como si fuese lineal siguiendo los lineamientos propuestos por *Dugdale* [73].

El desarrollo de ambos modelos ha sido incluido dentro del apartado *Desplazamiento a la apertura de grieta* (2.3.2.1) en la sección de Mecánica de la Fractura Elastoplástica por considerarse como casos especiales de este criterio.

### **2.3.2.- MECÁNICA DE LA FRACTURA ELASTOPLÁSTICA (EPFM)**

Como se ha dicho, la LEFM sólo es aplicable cuando el tamaño de la zona plástica que se genera en la punta de la grieta es muy pequeña comparada a las dimensiones de la probeta. No obstante, en la mayoría de los sistemas reforzados con caucho, los requerimientos dimensionales no son fáciles de satisfacer ya que el tamaño de la zona plástica cobra importancia, por lo que los criterios postulados pierden validez.

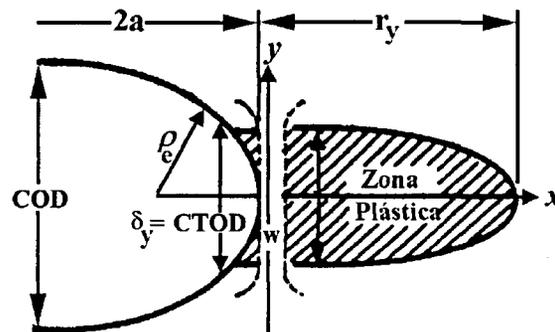
En este caso cuantificación de los parámetros críticos se deben basar tomando en cuenta la pérdida de linealidad entre la tensión y la deformación en la punta de la grieta. Existen dos criterios muy usados en metales que han sido aplicados con relativo éxito en la caracterización cuantitativa de este tipo de sistemas: el *Desplazamiento crítico en la apertura de la punta de la grieta* (CTOD) y la *Integral de contorno J*.

#### **2.3.2.1.- DESPLAZAMIENTO CRÍTICO EN LA APERTURA DE LA PUNTA DE LA GRIETA (CTOD)**

Una plasticidad general en punta de la grieta de espesor  $B$  hace que las superficies de la misma se separen sin incremento de la longitud de la grieta. Este movimiento relativo de

las caras de la grieta a cierta distancia de la punta de la misma es a lo que se ha denominado Desplazamiento del vértice de grieta (COD) [72].

El concepto de desplazamiento del vértice de grieta considera que el material delante de la grieta contiene una serie de “miniprobetas” de tracción que tienen una longitud  $l_0$ , determinada por el radio de la entalla  $\rho_e$ , y un ancho  $w$  tal y como se presenta en el esquema de la figura 2.3.5.



**Figura 2.3.5.-** Esquema del modelo de COD y CTOD. Tomado de la referencia [72].

En este caso, la fractura del material se presentará cuando cada una de estas miniprobetas llegue a su límite de extensibilidad o su deformación al momento de cedencia ( $\epsilon_y$ ) por lo que se presentara una propagación de grieta en condiciones de tensión decreciente producto del ablandamiento por deformación.

En condiciones de deformación plana, la deformación plástica en la punta de la grieta está confinada a bandas estrechas con una longitud inicial del orden del diámetro de la punta de la grieta ( $2\rho$ ), siendo del orden del espesor de probeta ( $B$ ) en condiciones de tensión plana. El alargamiento final en la miniprobeta en la punta de la grieta ( $\delta_y$ ) al momento de la fractura vendrá determinado por:

$$\delta_y = 2\rho_e \epsilon_y \quad (\text{en condiciones de deformación plana}) \quad (2.3.15a)$$

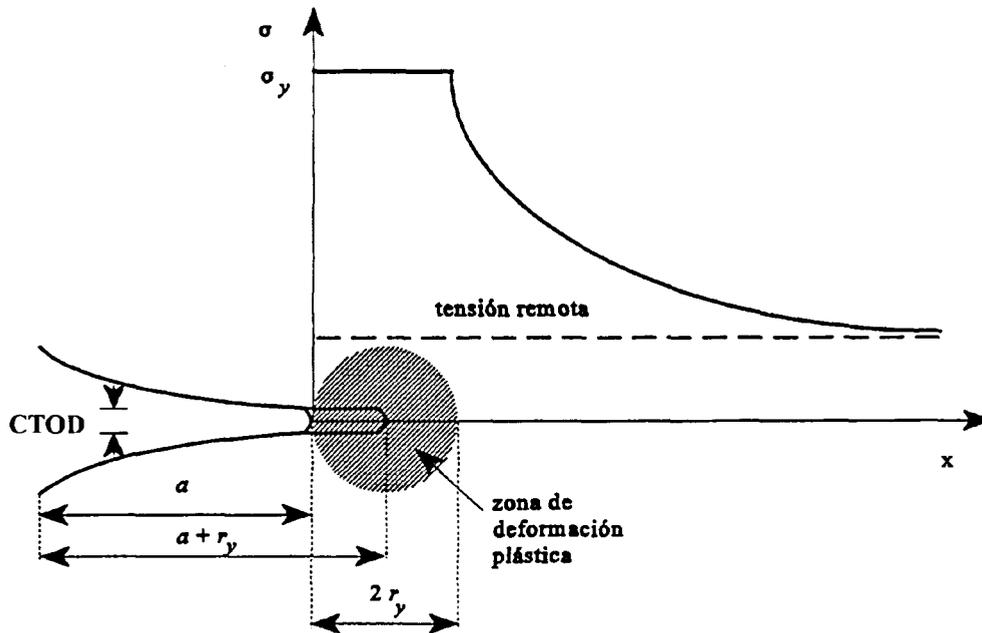
$$\delta_y = \epsilon_f B \quad (\text{en condiciones de tensión plana}) \quad (2.3.15b)$$

La determinación experimental de  $\delta_y$  se realiza de forma indirecta midiendo, mediante galgas extensométricas o sensores adecuados, el desplazamiento relativo entre las caras de la grieta (COD). Si la medición de este desplazamiento relativo se efectúa en el centro de una grieta de longitud  $2a$  y  $r_y \ll a$ , entonces  $\delta_y$  puede ser determinada a partir de:

$$COD = \frac{4\sigma}{E} \sqrt{a^2 - x^2 + \frac{E^2}{16\sigma^2} \delta_y^2} \quad (2.3.16)$$

El valor de  $\delta$  determinado a partir de la ecuación anterior es al que se ha denominado *Desplazamiento a la apertura de punta de la grieta (CTOD)*. En este caso el criterio de falla vendría enunciado de la siguiente forma: tanto la grieta como la zona de deformación se propagarán cuando la CTOD alcance un valor CTOD crítico.

*Irwin* sugirió que si un material está por encima de su límite elástico bajo tensión uniaxial a tracción [74], se comportaría plásticamente, describiendo una zona plástica circular de radio  $r_y$  como la que se presenta en la figura 2.3.6. La tensión tiende al valor aplicado o un valor remoto a medida que se aleja del defecto.



**Figura 2.3.6.-** Modelo de la zona circular de Irwin en las cercanías de la punta de la grieta. Tomado de la referencia [63].

La punta de avance de la grieta se considera situada en el centro de la zona plástica ( $a+r_y$ ). Si  $r_y \ll a$ , se pueden utilizar las ecuaciones para el cálculo de  $K_{IC}$  según LEFM, pero corrigiendo el valor de  $a$ , por el de  $a+r_y$ .

El tamaño de la zona plástica viene dado por :

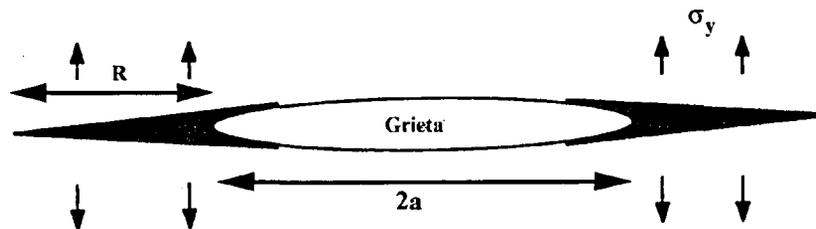
$$r_y = z \left( \frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (2.3.17)$$

siendo  $z = 1/(2\pi)$  en un estado de tensión plana y  $1/(6\pi)$  para un estado de deformación plana. En este caso la apertura del vértice de grieta sería:

$$CTOD = \frac{K_{IC}^2}{E^* \sigma_y} \quad (2.3.18)$$

donde  $E^* = E$  para el estado de tensión plana y  $E/(1-\nu^2)$  en uno de deformación plana.

*Dugdale* [73] propuso que la plasticidad en la punta de una grieta no es circular, sino que presentaba una forma lineal con una extensión  $R$  a partir del extremo de la grieta como la esquematizada en la figura 2.3.7.



**Figura 2.3.7.-** Esquema del modelo lineal de la zona de deformación plástica de *Dugdale*. Tomado de la referencia [39].

La tensión dentro de la zona plástica se asume uniforme e igual a la tensión a cedencia del material y la distribución de tensiones elástica en la placa se calcula para una longitud de grieta  $2(a+R)$ , en la cual las fuerzas de cierre ( $\sigma_y$ ) actúan sobre una distancia  $R$  a cada lado de la grieta, demostrando que la longitud de la zona deformada viene dada por:

$$\frac{a}{(a+R)} = \cos \left( \frac{\pi\sigma}{2\sigma_y} \right) \quad (2.3.19)$$

cuando la tensión aplicada  $\sigma$  es menor que  $0,3\sigma_y$  [57]:

$$R = \frac{\pi^2 \sigma^2 a}{8\sigma_y^2} = \frac{K^2}{8\sigma_y^2} \quad (2.3.20)$$

siendo CTOD :

$$CTOD = \frac{8a\sigma_y}{\pi E^*} \ln \left( \sec \left( \frac{\pi a}{2\sigma_y} \right) \right) \cong \frac{\sigma^2 \pi a}{\sigma_y E^*} = \frac{K^2}{\sigma_y E^*} \quad (2.3.21)$$

Este modelo ha sido ampliamente empleado en materiales poliméricos que presentan *Crazes* tanto individuales como múltiples [39].

De forma general, podría decirse que el criterio de CTOD es equivalente al de Griffith y se relacionan mediante la siguiente expresión [70]:

$$G_{IC} = \lambda \sigma_y \delta_c \quad (2.3.22)$$

El factor  $\lambda$  depende de la posición exacta donde se mida la CTOD. Se ha sugerido que un valor de 2,1 se obtienen valores compatibles con LEFM y que de 1,0 se aplica a condiciones de plasticidad extensiva.

Un aspecto negativo en este criterio es la imposibilidad de definir un valor crítico único tal como el  $K_{IC}$  o  $G_{IC}$  ya que el campo de deformaciones, y por tanto el COD, varía con la geometría de la probeta [72].

### 2.3.2.2.- INTEGRAL J

*Rice* [75] caracterizó el campo local de tensión-deformación alrededor de un frente de grieta mediante una integral de línea o superficie que encerraba el frente de grieta, expresado como:

$$J = \int_{\Gamma} \left( \omega dy - \bar{T} \frac{\partial \bar{U}}{\partial X} dS \right) \quad (2.3.23)$$

donde  $\bar{T}$  es la superficie de tracción,  $\omega$  es la densidad de energía de deformación,  $\bar{U}$  es el vector desplazamiento, y  $x$  e  $y$  son los ejes de coordenadas. Físicamente, la integral  $J$  puede ser considerada como la diferencia de energía potencial entre dos probetas solicitadas en forma idéntica con diferente longitud de grieta ( $a$ ), en cuyo caso se expresa como [76]:

$$J = -\frac{1}{B} \frac{dU}{da} \quad (2.3.24)$$

siendo  $B$  el espesor del cuerpo solicitado,  $U$  la energía potencial que puede ser obtenida a partir del área bajo la curva carga-desplazamiento, y  $a$  es la longitud de la grieta. Este parámetro puede ser expresado como la sumatoria de dos componentes, una de carácter

elástico ( $J_e$ ) relacionada con la contribución elástica de la energía consumida en el proceso ( $U_e$ ) y otra de carácter plástico ( $J_p$ ) correspondiente a los procesos disipadores de energía ( $U_p$ ), tal y como se muestra en la figura 2.3.8 B [76]:

$$J = J_e + J_p \quad (2.3.25a)$$

$$J_e = \frac{\eta_e U_e}{B(w-a)} \quad (2.3.25b)$$

$$; \quad J_p = \frac{\eta_p U_p}{B(w-a)} \quad (2.3.25c)$$

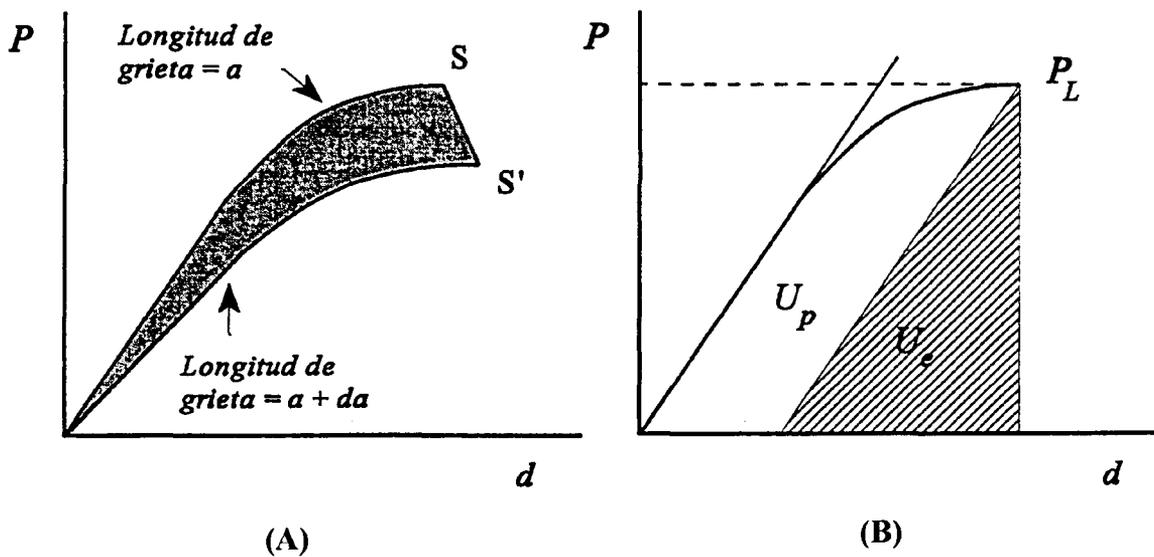


Figura 2.3.8.- Comportamiento elastoplástico. (A) Variación de la energía potencial por el crecimiento de grieta. (B) Separación de las contribuciones elástica y plástica. Tomado de la referencia [63].

$\eta_e$  y  $\eta_p$  son los factores elástico y plástico de trabajo respectivamente,  $w$  el ancho de probeta y  $a$  la longitud inicial de grieta. El factor  $\eta_e$  puede ser evaluado para una geometría de probeta específica a partir de la flexibilidad o del factor de forma de LFM,  $Y$ , y  $\eta_p$  mediante un análisis de carga límite ( $P_L$ ), así se tiene que para una geometría SENB con una distancia entre apoyos  $S$  [77]:

$$\eta_e = \frac{(w-a)Y^2 a}{\left( \int Y^2 da + \frac{Sw}{18} \right)} \quad (2.3.26a)$$

$$\eta_p = \left( \frac{w-a}{wP_L} \right) \frac{\partial P_L}{\partial (a/w)} \quad (2.3.26b)$$

Para una geometría SENB con  $a/w > 0,15$ ,  $\eta_p$  es igual a 2. Cuando la probeta tiene una distancia entre apoyos de  $4w$  y  $0,4 < a/w < 0,6$   $\eta_e$  es igual a 2. Por lo que el valor  $J$  para una determinada profundidad de entalla se determinaría mediante la siguiente expresión:

$$J = \left( \frac{2U_T}{B(w-a)} \right) \quad (2.3.27)$$

y que al momento de inicio de propagación en condiciones de deformación plana se denotará como  $J_{IC}$ .

Partiendo de la definición de diferencia de energía potencial, se llega a que el valor de  $J$  obtenido en condiciones elastoplásticas es numéricamente igual a la tasa de liberación de energía de deformación obtenida en condiciones elásticas ( $G$ ). Esta equivalencia ha sido demostrada midiendo  $J_{IC}$  para probetas delgadas totalmente plásticas y  $G_{IC}$  en probetas gruesas que cumplen las condiciones de deformación plana de la LEFM (ecuación 2.3.14).

De ahí que  $J_{IC}$  pueda ser usado como un criterio de fractura en la misma forma que  $G_{IC}$  y  $K_{IC}$  [57]. En este caso, las determinaciones corresponderán a un estado de deformación plana si:

$$B, (w-a) \text{ y } a > 25J_{IC}/\sigma_y \quad (2.3.28)$$

La CTOD puede ser relacionada con  $J$  según la expresión:

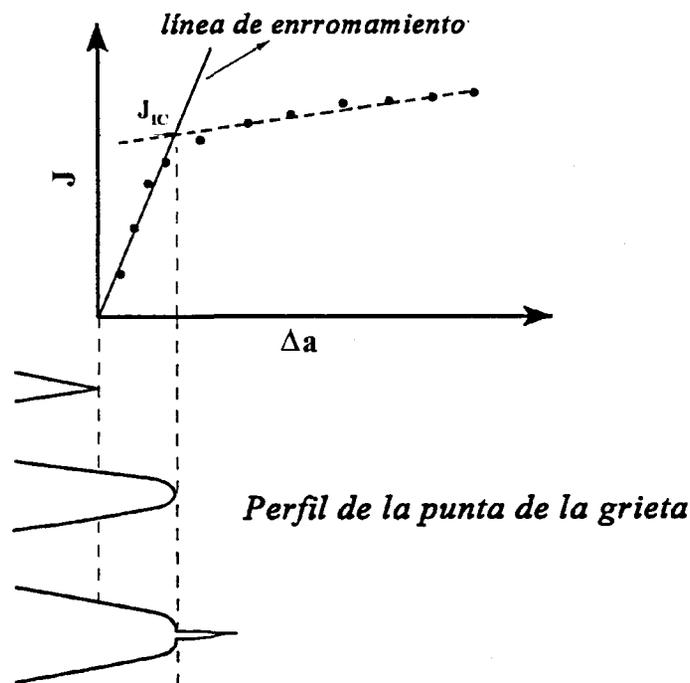
$$CTOD = f(\epsilon_y, n)J / \sigma_y \quad (2.3.29)$$

donde  $f$  es un factor de proporcionalidad dependiente de la deformación al límite de cedencia ( $\epsilon_y$ ) y del exponente de endurecimiento por deformación ( $n$ ). Se ha encontrado que en metales dúctiles  $f$  varía desde 1 para  $n = 1$  hasta 0,4 para  $n = 0,3$  en tensión plana y de 0,8 para  $n = 1$  a 0,3 para  $n = 0,3$  en deformación plana [72].

*Landes y Begley* [78] propusieron la metodología de múltiples probetas para la determinación del valor  $J_{IC}$ . En este caso cierto número de probetas con igual longitud de entallas agudas, son solicitadas en forma monotónica hasta diferentes valores de desplazamientos del punto de carga, con la finalidad de obtener diferentes niveles de propagación de grietas.

Seguidamente las probetas se fracturan por impacto, y se determina, de acuerdo con la huella que queda en la superficie de fractura, la longitud de extensión de grieta durante el cargado monotónico ( $\Delta a$ ).

Empleando la ecuación (2.3.25) con los valores apropiados de  $\eta_e$  y  $\eta_p$ , se determina el valor  $J$  para cada probeta, para luego construir la curva de resistencia (curva R), graficando el valor de  $J$  vs el correspondiente valor de  $\Delta a$ . Obteniéndose una curva como la que se presenta en forma simplificada en la figura 2.3.9. Este tipo de curvas caracterizan la resistencia a la fractura de un material durante la propagación lenta y estable de grieta a medida que la zona plástica crece con el incremento de la extensión de grieta aguda [72,76]



**Figura 2.3.9.-** Esquema de la  $J$ - $\Delta a$  (curva R) empleada en la determinación de  $J_{IC}$ . Tomado de la referencia [63].

La primera parte de las curvas  $J$ - $\Delta a$  presenta una pendiente antes de la iniciación de la extensión real de grieta, producto del enrromamiento de la punta de la grieta. Suele ser descrita por la denominada *línea de enrromamiento* y matemáticamente ha sido expresada, considerando que el tamaño de la zona deformada es igual a la mitad del CTOD, a partir de la ecuación 2.3.29 considerando  $f=1$  [72]:

$$J = 2(\Delta a)\sigma_y \quad (2.3.30)$$

Al momento de iniciación, la pendiente se reduce de forma abrupta, reflejando el hecho que la resistencia a la extensión de la grieta durante el período de crecimiento es menor que durante el período de iniciación. Sin embargo dicho cambio de pendiente puede ser gradual, aumentando la imprecisión del cálculo de  $J_{IC}$  [77].

La definición de  $J_{IC}$  ha sido confusa y controversial, ya sea si es tratada como un valor de iniciación de grieta (ASTM-E813-81) [79] o como una simple definición con propósito ingenieril (ASTM-E813-87 [80] y ESIS 1991 [81]).

La norma ASTM E813-81 [79] define los puntos  $J-\Delta a$  válidos para la construcción de la curva de resistencia (curva R) como aquellos localizados entre dos líneas de exclusión paralelas a la línea de enrromamiento definida por la ecuación (2.3.30) y localizadas a 0,6 y 6 % de la longitud de ligamento.

La curva de resistencia es definida entonces como la mejor regresión lineal de estos puntos. La intersección de esta regresión con la línea de enrromamiento da el valor  $J_{IC}$ . *Hashemi y Williams* [82] encontraron que la linealidad de esta curva puede existir más allá del 6 % de la longitud de ligamento.

En el caso de la norma ASTM E813-87 [80] se establece la posición de las dos líneas de exclusión paralelas a la línea de enrromamiento entre 0,15 y 1,5 mm de crecimiento de grieta. El conjunto de puntos seleccionados son ajustados a una curva potencial, definiéndose como  $J_{IC}$  la intersección de esta curva con una línea paralela a la de enrromamiento pero dibujada a partir de 0,2 mm.

La ESIS 1991, basada en la revisión de la ASTM E813-89, propone que el ajuste potencial de los puntos experimentales se debe realizar entre las líneas de exclusión paralelas al eje de ordenadas del gráfico J vs.  $\Delta a$  entre 0,05mm y un 10 % de la longitud de ligamento ( $w-a$ ), límite que garantizaría un crecimiento de grieta controlado por J. Definiéndose en este caso el valor  $J_{0,2}$  como el valor de la integral J a 0,2 mm de extensión de grieta [81].

*Narisawa y Takemori* [83] estudiaron varios polímeros reforzados con caucho y cuestionaron la validez de la ecuación de la línea de enrromamiento, ya que este fenómeno no fue observado y la  $J_{IC}$  determinada según la norma E813-81 en la intersección era mayor que el valor real correspondiente al crecimiento de grieta subcrítica, sugiriendo que el verdadero  $J_{IC}$  puede obtenerse mediante la extrapolación de la parte recta de la curva R hasta cero crecimiento de grieta.

*Huang y Williams* [84] consideran que la grieta puede cerrarse como resultado de un proceso inducido por relajación viscoelástica, apantallando cualquier enrromamiento de la punta de la grieta. Más tarde *Huang* [85], efectuando mediciones in-situ de crecimiento de grietas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en Nylon 6,6 reforzado con caucho, observó un enrromamiento de la grieta, pero diferente al descrito por la línea de enrromamiento propuesta en metales.

Zhang *et al.* [86], investigaron la tenacidad a la fractura de ABS graficando J vs. la distancia de la zona de emblanquecimiento por tensión, y la transición de la curva fue definida como  $J_{IC}$ .

Lee y Chang [32] han propuesto una forma de evaluar la integral J basados en que durante el proceso de enrromamiento de la punta de la grieta o durante la propagación de la misma, existen eventos o micromecanismos de deformación viscoelásticos o inelásticos que consumen parte de la energía almacenada, que puede ser cuantificada por la histéresis del sistema.

### 2.3.2.3.- MÓDULO DE RASGADO ( $T_m$ )

Hasta el momento hemos visto que la propagación de una grieta tiene lugar cuando la energía de deformación liberada por el proceso alcanza un valor crítico. En este caso la grieta puede crecer en forma estable bajo condiciones de carga en las cuales toda la energía de deformación liberada sea absorbida tanto por la propagación de la grieta como por los procesos de deformación asociados (*Crazing* y/o cedencia por cizalla).

Sin embargo si la cantidad de energía liberada es mayor a la que puede ser absorbida por los procesos de deformación cerca del vértice de la grieta, este exceso puede acelerar la grieta hasta velocidades descontroladas. Esta fractura inestable puede ocurrir inclusive en materiales normalmente dúctiles. Esta transición se denomina “*inestabilidad del rasgado dúctil*” o “*inestabilidad energética*” y plantea límites tanto para el diseño como la seguridad de componentes ingenieriles y estructuras [87].

Entre los criterios desarrollados para cuantificar esta inestabilidad dúctil, quizás el más conocido sea la aproximación del *Módulo de rasgado* ( $T_m$ ) desarrollado por *Hutchinson y Paris* [28], en el que se propone que la inestabilidad en la propagación de grieta ocurrirá cuando el módulo de rasgado aplicado ( $T_{app}$ ) exceda al módulo de rasgado del material ( $T_m$ ) que está relacionado con la resistencia del material a la propagación de la grieta [87].

$T_{app}$  es una función del sistema y puede ser calculado a partir de la geometría de la probeta, tamaño de la grieta y la flexibilidad del equipo, mientras que  $T_m$  es una función de propiedades intrínsecas del material y puede ser expresado como:

$$T_m = \frac{\sigma_y^2}{E} \frac{dR}{da} \quad (2.3.31)$$

Siendo  $dR/da$  la pendiente de la zona inicial correspondiente a la propagación controlada de grieta de la curva R. Si esta es independiente de la longitud de la grieta para una grieta en crecimiento,  $T_m$  es una constante del material.

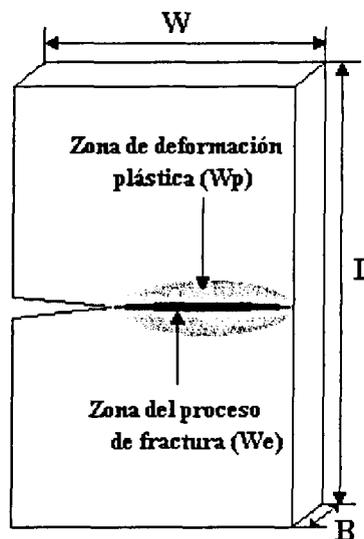
Este criterio ha sido aplicado con cierto éxito en la fractura de metales dúctiles. En estos ensayos el colapso plástico de ligamento ocurrió antes del inicio del crecimiento de la grieta, lo cual permitió un cálculo sencillo de  $T_{app}$  a partir de la geometría de probeta empleada, aplicando la ecuación:

$$T_{app} = \frac{2(w - a)^2}{w^3} \quad (2.3.32)$$

Sin embargo para polímeros, el crecimiento de grieta, por lo menos en los que se ha intentado el estudio, ocurre antes del colapso plástico total del ligamento, más aún la zona de daño está confinada a una región próxima a la punta de la grieta. Aunado a lo anterior está que la zona de daño no está limitada a la cedencia por cizalla, sino que se compone en muchas ocasiones de una combinación de cedencia localizada, *Crazing* y cavitación de partículas de caucho. Todo ello hace que el cálculo de  $T_{app}$  sea complicado, además de no obtener un criterio de inestabilidad sencillo [88].

### 2.3.3.- TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA ( $w_d$ )

*Broberg* [89] sugirió una nueva aproximación para el análisis de la fractura de materiales dúctiles. Propone que cuando una grieta contenida en un sólido dúctil es solicitada, el flujo plástico ocurre en una zona que bordea la zona del proceso de fractura, situación esquematizada en la figura 2.3.10.



*Figura 2.3.10.- Esquema del proceso de fractura dúctil según el modelo de Broberg. Tomado de la referencia [29]*

En este caso el Trabajo total de fractura ( $W_f$ ) quedaría expresada como:

$$W_f = W_e + W_{n.e.} \quad (2.3.33)$$

donde  $W_e$  es el trabajo disipado en la formación de la grieta y  $W_{n.e.}$  el trabajo disipado en la zona plástica o trabajo no esencial. La contribución esencial al trabajo ( $W_e$ ), toma en cuenta la contracción y fractura en la zona de proceso en la punta de la grieta, mientras que la no esencial ( $W_{n.e.}$ ), contemplará la deformación plástica en la zona exterior (cizalla + crazing + microcavitación) [29].

Dividiendo los términos de la ecuación 2.3.33 entre el área de ligamento ( $B(w-a)$ ) y dada la dependencia del trabajo no esencial con el volumen de la zona deformada plásticamente, se obtiene:

$$\omega_f = \omega_e + \beta\omega_p(B(w-a)) \quad (2.3.34)$$

siendo  $\omega_f$  el trabajo por unidad de área de ligamento específico total de fractura,  $\omega_e$  y  $\omega_p$  son el trabajo específico esencial de fractura y el trabajo específico plástico, respectivamente;  $\beta$  es el factor de forma de la zona plástica,  $B$ ,  $w$  y  $a$  son el espesor de probeta, ancho de probeta y la longitud inicial de grieta, respectivamente.

Al graficar  $\omega_f$  contra la longitud de ligamento ( $w-a$ ) de acuerdo con la ecuación (2.3.34) y extrapolando a cero longitud de ligamento, se obtiene  $\omega_e$ , siendo la pendiente  $\beta\omega_p$ , por lo que cabe esperar que para sistemas con una deformación plástica prácticamente despreciables se obtengan rectas totalmente horizontales. La validez de la ecuación anterior se restringe a muestras en las que  $\omega_e$ ,  $\omega_p$  y  $\beta$  sean independientes de la longitud de ligamento [29].

Siguiendo esta idea, *Cotterell y Reddel* [90] y luego *Mai et al.* [91], desarrollaron un procedimiento para medir el trabajo esencial de fractura en *tensión plana* de láminas delgadas o películas de polímeros, determinando el trabajo total para la fractura ( $W_f$ ) en probetas doblemente entalladas en los extremos y ensayadas en tensión (DENT), en función de la longitud del ligamento.

Si bien se han realizado estudios en muestras con solo una entalla (SENT), se prefiere la geometría DENT ya que ofrece mayor oportunidad de cedencia total del ligamento antes de la propagación de grieta, condición importante en el análisis [92-94].

El asumir que la longitud de ligamento ( $w-a$ ) controla el tamaño de la zona plástica y que el volumen de la zona plástica es proporcional a  $(w-a)^2B$  con el factor  $\beta$  como la constante de proporcionalidad, implica que [92,95]:

- Si la longitud de ligamento no es lo suficientemente pequeña comparada con el ancho total de probeta ( $w$ ), el tamaño de la zona plástica estará afectada por los efectos de borde.

- Si la longitud de ligamento es mayor que dos veces el radio de la zona plástica ( $r_p$ ) alrededor de la punta de la grieta, entonces el área de ligamento no será totalmente deformada al momento de la falla y no controlará la zona plástica.

Por lo que la primera condición de validación geométrica de las probetas sería:

$$(w-a) \leq \min\left(\frac{w}{3}, 2r_y\right) \quad (2.3.35)$$

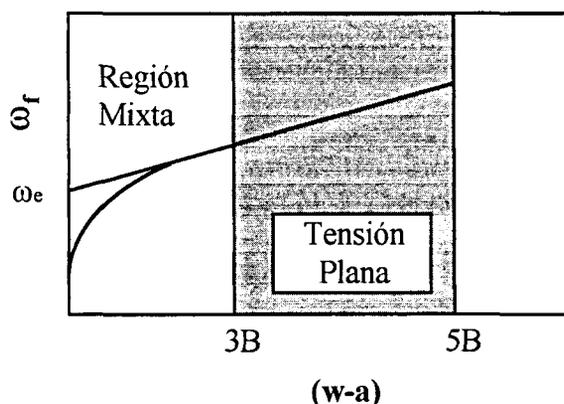
Otro de los factores que afecta a la aplicación de este modelo es el estado de tensiones en se encuentre la zona del proceso, por lo que a primera vista las ecuaciones serán válidas para un estado *plano de tensiones*, ya que son estas dimensiones las que cumplen la restricción postulada en la ecuación (2.3.35) [95,96].

A medida que la longitud de ligamento es reducida a valores comparables al espesor ( $B$ ) de la probeta, el estado de tensiones será mixto, pudiendo no ser constantes los valores a determinar, por lo que el modelo no se puede aplicar. Para prevenir la incursión en esta región mixta, el rango geométrico del análisis se restringe a:

$$(w-a) < 3-5B \quad (2.3.36)$$

Si bien el *Trabajo esencial de fractura* determinado en las condiciones anteriores puede ser una propiedad útil, el mayor interés de la caracterización de la fractura es en el estado *plano de deformaciones*, donde las condiciones de fractura son mas severas.

*Saleemi y Nairn* [95] han propuesto un procedimiento para la determinación de este parámetro en condiciones de deformación plana en láminas delgadas, extendiendo el rango de estudio hacia la zona mixta de tensiones y realizando una corrección numérica en base al factor  $\beta\omega_p$  obtenido de la aplicación del modelo en el rango de  $(w-a)$  en condiciones plana de tensiones.



**Figura 2.3.11.-** Representación esquemática del Trabajo específico total de fractura frente a la longitud de ligamento, mostrando la región válida del análisis.

Priest y Holmes [97] han empleado este método tanto a bajas como altas velocidades de sollicitación para el estudio de la fractura dúctil de aceros en un amplio rango de geometría de probetas: Tensión compacta (CT), SENB, DENT, y con entalla central sollicitadas a tracción. Reportan un valor único de  $\omega_e$  independiente de la geometría empleada.

Wu, Mai y Cotterell [29], aplicaron el método a mezclas de PC/PBT (Polibutilentereftalato) con modificador de impacto en geometría SENB. En este caso, si bien las condiciones geométricas no se correspondían con las limitaciones propuestas para los ensayos DENT, verificaron que la independencia de los parámetros con respecto a la longitud de entalla, se mantenían a lo largo del rango de profundidades de entalla estudiados, llegando a reportar valores semejantes de  $G_{IC}$  y  $J_{IC}$  obtenidos por la metodología convencional, tanto a altas como a bajas velocidades de sollicitación y diferentes temperaturas de ensayo.

Todos los trabajos realizados empleando este modelo concluyen que el parámetro de Trabajo esencial de fractura,  $\omega_e$ , es una propiedad constante del material, representando el trabajo requerido para la propagación de la grieta, por lo que es de suponerse que pueda ser relacionado con los parámetros energéticos establecidos en la LEFM ( $G_{IC}$ ) y EPFM ( $J_{IC}$ ).

Mai y Cotterell [92,94], considerando que la variación de la integral J con la longitud de grieta que se propaga en forma estable y en la región de pequeñas extensiones de grieta puede definirse según lo propuesto por Narisawa y Takemori [83], como:

$$J = J_c + \left( \frac{dJ}{da} \right) \Delta a \quad (2.3.37)$$

Tomando en cuenta la definición de Integral J en función de la energía potencial del sistema y comparando las ecuaciones (2.3.34) y (2.3.37), se llega a:

$$J = \omega_f \quad (2.3.38a) \quad \beta \omega_p = \alpha \frac{dJ}{da} \quad (2.3.38b) \quad \omega_e = J_c \quad (2.3.38c)$$

donde  $\alpha$  es una constante que depende de la geometría de la probeta. La equivalencia anterior ha sido confirmada para un rango de materiales dúctiles y diferentes geometrías de probetas [94].

En el caso de sistemas que no presentan una plasticidad excesiva durante la fractura la componente plástica del trabajo total es prácticamente cero, con lo que el segundo término de la ecuación (2.3.34) sería nulo.

Considerando la rotación durante el ensayo del cuerpo sólido, la energía al momento de la fractura, tomando el CTOD, puede ser expresada como:

$$U_f = \frac{CTOD * \sigma_y}{2} [B(w - a)] \quad (2.3.39)$$

en este caso el desplazamiento promedio en un ensayo de flexión por tres puntos es  $CTOD/2$  [59]. Tomando como  $\sigma_y$  la tensión al momento de la fractura ( $\sigma_f$ ) y considerando la equivalencia de entre el criterio CTOD y  $G_{IC}$  (ecuaciones 2.3.13 y 2.3.18), tenemos:

$$\frac{2U_f}{B(w - a)} = G_{IC} \quad (2.3.40)$$

comparando con la ecuación 2.3.34 en la que el término plástico es despreciable nos queda que:

$$2\omega_f = 2\omega_e = G_{IC} \quad (2.3.41)$$

Es decir, que el trabajo esencial de fractura toma la misma connotación que inicialmente se le ha dado al factor  $\gamma_p$  del postulado modificado de Griffith (ecuación 2.3.3).

*Hashemi y O'Brien* [94] han propuesto un método alternativo de determinación de  $\omega_e$  considerando el COD del sistema. Para ello grafican la elongación a la ruptura ( $\epsilon_r$ ) vs. la longitud de ligamento ( $w-a$ ), y extrapolando a  $(w-a) = 0$ , obtienen un valor de COD.

Considerando que la forma de la curva carga-desplazamiento es aproximadamente una parábola, el Trabajo total de fractura,  $W_f$ , puede ser expresado como:

$$W_f = \frac{2}{3} P_{\max} \varepsilon_r \quad (2.3.40)$$

De acuerdo con la teoría de plasticidad postulada por *Hill* [96], la carga máxima ( $P_{\max}$ ) es directamente proporcional a la longitud de ligamento ( $w-a$ ), cumpliendo la relación:

$$P_{\max} = \gamma(w - a)B\sigma_y \quad (2.3.41)$$

donde  $\gamma$  es un factor que adquiere el valor 1,15 para la geometría DENT. Sustituyendo en las ecuaciones (2.3.40) y (2.3.34) se obtiene:

$$\varepsilon_r = \frac{3}{2\gamma\sigma_y} (\omega_c + (w - a)\beta\omega_p) \quad (2.3.42)$$

haciendo  $\varepsilon_r = \text{COD}$  para  $(w-a)=0$ , se obtiene:

$$\text{COD} = \frac{3}{2\gamma\sigma_y} \omega_c \quad (2.3.43)$$



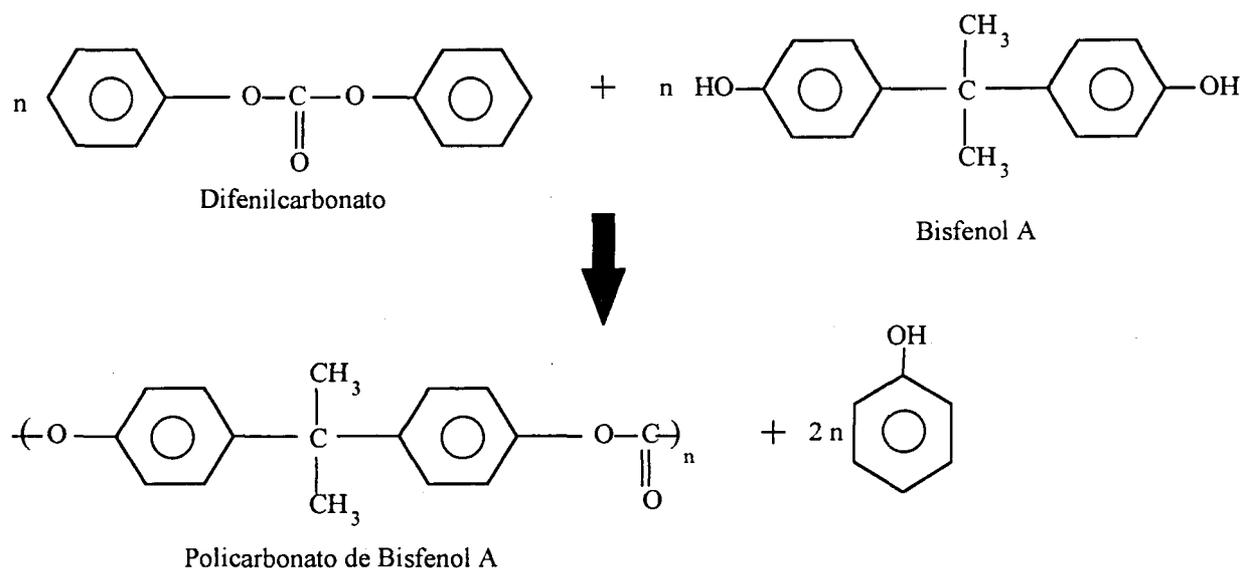
## CAPITULO 3

### MATERIALES

#### 3.1.- POLICARBONATO DE BISFENOL A (PC)

Este polímero pertenece a la familia de Policarbonatos usualmente obtenidos de la reacción entre un Polihidróxi y un derivado de ácido carbónico, siendo el más empleado el de Bisfenol A. Actualmente las vías comerciales de síntesis más usadas la constituyen las reacciones de intercambio de éster y/o reacciones de Fosgenación de dihidróxidos en presencia de aceptores ácidos, dependiendo del rango de peso molecular deseado [15].

La reacción de intercambio de éster (figura 3.1.3) es la más usada debido a que no requiere del uso de solventes, disminuyendo los riesgos de toxicidad y costes de recuperación del mismo. Además de no requerir de un proceso de densificación de la resina obtenida previo a los procesos de extrusión-granzeado.



**Figura 3.1.1.-** Esquema de la reacción de intercambio de éster empleada en la síntesis de un Policarbonato de Bisfenol A (PC).

No obstante, los tiempos y temperaturas son relativamente altos para poder obtener grados de polimerización óptimos. Debido a la alta viscosidad de la resina en estado líquido, existen serios problemas de mezclado y transferencia de calor, exigiendo diseños especiales de equipos, lo que limita el proceso a producción de resinas de bajos pesos moleculares [16].

Mediante la reacción de Fosgenación se logran altos pesos moleculares en condiciones moderadas de reacción, sin embargo presenta la desventaja de alto riesgo de toxicidad debido al fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ) y al uso de solventes. Además que en este caso se requiere de procesos de purificación y densificación adicionales.

En general estos tipos de materiales plásticos si bien son más caros que los termoplásticos de propósito general, se han establecido en un gran número de aplicaciones. Entre una de sus propiedades más atrayentes se encuentra la alta tenacidad en términos de resistencia al impacto, sin embargo es sumamente sensible a la entalla y la temperatura.

Debido a la alta regularidad y simetría estructural de la unidad repetitiva, presenta cierta capacidad de cristalización bajo condiciones especiales, por lo que raras veces se observa en piezas obtenidas por los métodos convencionales de transformación.

La existencia de grupos bencenos en la cadena principal de la macromolécula trae como consecuencia una alta rigidez molecular, por lo que no es de extrañar las relativamente elevadas temperaturas de transición vítrea ( $145\text{ }^\circ\text{C}$ ) y de fusión ( $220\text{-}225\text{ }^\circ\text{C}$ ) que presenta, lo que determina su alta temperatura de procesamiento así como de servicio [15].

Otro aspecto interesante es la relajación sub-Tg que presenta entre  $-100$  y  $0^\circ\text{C}$  como consecuencia de vibraciones o movimientos de corto alcance de los grupos: fenilos, isopropilideno y carbonatos. Esto causa un alto volumen libre a temperatura ambiente lo que le confiere alta tenacidad y poder amortiguador en un amplio rango de temperaturas [3].

Debido a los grupos constituyentes de su cadena, presenta un efecto de polarización leve, por lo que la constante dieléctrica es ligeramente superior a la de las poliolefinas, pero inferior a la de las resinas fenólicas. Estas características si bien no son sorprendentes, la combinación con su autoextinguibilidad virtual, transparencia y tenacidad han dado paso a su amplia aplicación en a industria eléctrica y electrodoméstica.

Presenta una buena estabilidad a la termoxidación y resistencia al ozono como consecuencia de la ausencia de enlaces dobles en su cadena principal. No obstante su resistencia química es muy limitada debido a los grupos ésteres fácilmente hidrolizables que posee.

La exposición de piezas de PC a de radiaciones UVA ocasiona cierta opacidad superficial como consecuencia de una microfisuración múltiple de la superficie. Esto afectará en gran medida la Resistencia al impacto de la pieza pero no su flexibilidad, por lo que es practica común el uso de aditivos anti UVA en las formulaciones comerciales.

En el presente trabajo se ha empleado un *Policarbonato de Bisfenol A (PC)* con las característica mecánicas y térmicas que se presentan en la Tabla 3.1.1.

**Tabla 3.1.1.-** Propiedades del PC de Bisfenol A empleado.

Propiedad	Norma	Unidad	Valor
Tensión a la cedencia ( $\sigma_y$ )	DIN 53455	(MPa)	61,8
Módulo de Young (E) (tracción)	DIN 53457-t	(GPa)	2,060
Alargamiento a la ruptura	DIN 53455	%	100
Tensión máxima en flexión	DIN 53452	(MPa)	90,3
Módulo de Young (E) (flexión)	DIN 53457-f	(GPa)	2,26
Densidad	DIN 53479	g/ml	1,2
Índice de fluidez (MFI) 300°C/1,2 kg	DIN 53735	g/10 min.	12,35
Tg		(°C)	144
HDT (1,8 MPa)	DIN 53461	(°C)	132
(0,45 MPa)			143

Debido a su elevada viscosidad y la baja sensibilidad de este parámetro con la temperatura, requiere de temperaturas de procesamiento severas, generalmente entre 230 y 300 °C, por lo que los riesgos de degradación son elevados. La existencia de pequeñas cantidades de agua representa serios problemas, recomendándose un secado a 110 °C por varias horas antes de ser usado.

Las piezas obtenidas por moldeo por inyección presentan una elevada tendencia a generar tensiones residuales como consecuencia de la elevada rigidez molecular que limita la relajación antes de llegar a su Tg. Por lo que es práctica común emplear velocidades de inyección altas y moldes calientes (100 °C). Las contracciones post-moldeo son bajas debido a su limitada capacidad de cristalización [15].

### 3.2.- ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS)

Como se ha expuesto en la introducción, los grados comerciales existentes en el mercado de este terpolímero suelen ser una mezcla de copolímeros: *Estireno-Acrilonitrilo* (SAN) + *Butadieno entrecruzado con injertos de SAN*. Este último se obtiene mediante inserción por emulsión vía radicales libres en dos etapas [38]:

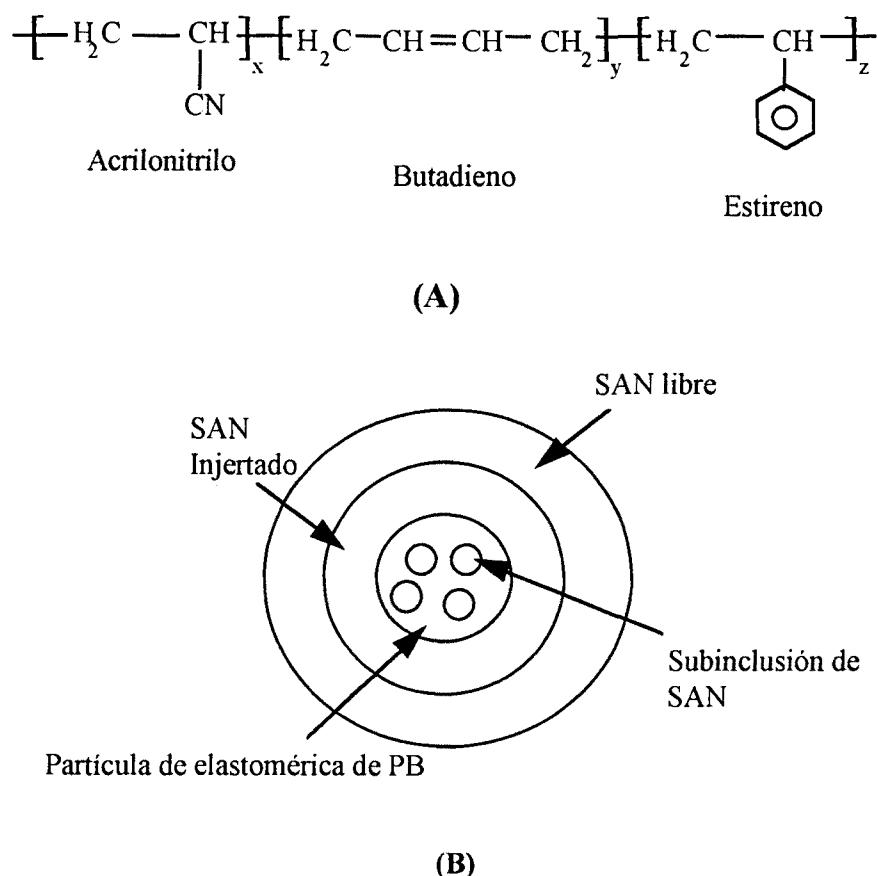
- 1º.- Preparación del látex de *Polibutadieno* (PB) por polimerización en emulsión. Etapa que regula el tamaño de la partícula elastomérica en el producto final., generalmente menores o iguales a 1 micra.
- 2º.- Proceso de Inserción, donde los monómeros *Estireno* y *Acrilonitrilo* son añadidos al látex y calentados a 50°C para favorecer la absorción de los monómeros. La polimerización del sistema se lleva a cabo en presencia de un iniciador soluble en agua, como por ejemplo Persulfato de Potasio. Es en la fase final de esta etapa que se presenta el entrecruzamiento del *Polibutadieno* por la acción de un monómero difuncional, generalmente un Divinil Benceno, confiriéndole el carácter elastomérico deseado.

Finalmente se somete a un lavado exhaustivo para eliminar toda traza de componentes metálicos que puedan acelerar el proceso de oxidación por la presencia de insaturaciones durante las etapas transformación.

La composición y propiedades del ABS resultante dependen tanto de las variables del proceso de polimerización por emulsión empleado durante la etapa inserción del SAN al butadiendo como de la proporción y composición del SAN empleado como matriz en la mezcla final, así como de la posibilidad de la existencia de partículas de PB entrecruzado libre en el medio.

Entre las variables del proceso de inserción que hay que considerar se pueden enumerar: cantidad de monómeros y látex, cantidad y tipo de iniciador, concentración de emulsificante, tiempo y temperatura de reacción y agentes de transferencia de cadena, siendo quizás la más importante la relación entre la concentración de monómeros y látex, si esta es muy alta, la capa injertada no cubrirá toda la periferia de la partícula, con lo que las propiedades finales serán relativamente deficientes [3].

El material resultante es una mezcla de PB *entrecruzado*, PB *con injertos de copolímero SAN* y *copolímero SAN*, distribuidos en una estructura tipo “Salami” o “Núcleo-Carcasa” (Core-Shell), es decir un medio continuo constituido por SAN libre con dominios ricos en PB con inclusiones de SAN, recubiertos por una capa delgada ( $\approx 10$  nm) de SAN injertado al PB [16], estructura que se representa en forma esquemática en la figura 3.2.1.



**Figura 3.2.1.-** (A) Unidades repetitivas de los sistemas poliméricos involucrados en el terpolímero ABS. (B) Esquema de la estructura tipo “Salami” o “Núcleo-Carcasa” (Core-Shell).

Debido a la gran cantidad de grados de ABS que pueden ser producidos, exhiben un amplio rango de propiedades, siendo quizás las más atractivas su buena resistencia al impacto y tenacidad, buena estabilidad dimensional, buena resistencia a la distorsión por calor, buenas propiedades a bajas temperaturas y su capacidad de ser metalizado sin grandes dificultades. Además de su opacidad, entre sus aspectos menos atractivos hay que

mencionar la baja resistencia a la llama y al envejecimiento por agentes ambientales como el oxígeno.

En la Tabla 3.2.1 se recogen los valores de algunas de las propiedades más importantes del ABS empleado en el presente estudio.

**Tabla 3.2.1.- Propiedades del ABS empleado.**

Propiedad	Norma	Unidad	Valor
Tensión a la cedencia ( $\sigma_y$ )	DIN 53455	(MPa)	42
Módulo de Young (E) (tracción)	DIN53457-t	(GPa)	2,2
Alargamiento a la cedencia	DIN 53455	%	2,4
Resistencia al impacto (IZOD) con probeta entallada (23°C)	ISO 180/1A	(kJ/m <sup>2</sup> )	28
(-30°C)			15
Módulo de Young (E) (flexión)		(GPa)	2,26
Densidad	DIN 53479	g/ml	1,04
Índice de fluidez (MFI) 220°C/10 kg	DIN 53735	g/10 min.	22,25
Tg		(°C)	105
VICAT (VST/B 50)	DIN 53460	(°C)	95
HDT (1,8 MPa)	DIN 53461	(°C)	92
(0,45 MPa)			96

Debido al carácter higroscópico del ABS, debe ser secado cuidadosamente antes de su procesamiento. Comparando con el Poliestireno (PS), material con ciertas similitudes en las propiedades térmicas, presenta una menor resistencia térmica en el estado “fundido”, pudiendo generar gases desagradables si es sobrecalentado, cizallado a elevadas velocidades de husillo o sometido a altas presiones de retroceso durante la inyección, ocasionando la aparición de burbujas en la pieza terminada [15].

### 3.3.- PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Las mezcla fueron preparadas en una inyectora METEOR 440/90 con los parámetros reportados en la Tabla 3.3.1. Las condiciones de procesamiento de las diferentes composiciones de mezclas (Tabla 3.3.2) fueron seleccionadas considerando el rango donde las condiciones recomendadas para el procesamiento era común para ambos materiales de partida. El perfil de temperatura empleado en la fase de transporte del husillo de la maquina se seleccionó en base al criterio de igualdad de viscosidades aparentes de los materiales de partida a una velocidad de cizalla equivalente a  $100 \text{ s}^{-1}$ .

**Tabla 3.3.1.-** Condiciones de inyección empleadas en la elaboración de las probetas.

Parámetro	PC	ABS	Mezclas
Temperatura del molde (°C)	100	60	80
Presión de inyección (bar)	1000	900	900
Temperatura del cilindro (°C)	280-300	190-230	200-270
Temperatura de la boquilla (°C)	290	220	280
Velocidad del husillo (r.p.m.)	150	150	150
Secado preliminar	4 h a 120 °C	4h a 80 °C	-----

**Tabla 3.3.2.-** Composición de las mezclas preparadas.

Nomenclatura del sistema	g de ABS por cada 100 g de PC
PC-5	5
PC-10	10
PC-15	15
PC-20	20
PC-40	40



## CAPITULO 4

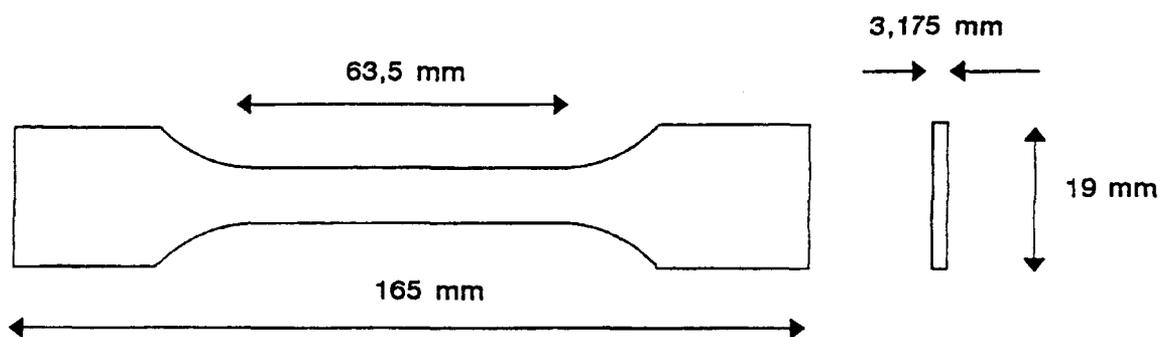
### MÉTODOS EXPERIMENTALES

#### 4.1.- OBTENCIÓN DE PROBETAS

Las probetas empleadas en los determinaciones mecánicas fueron obtenidas por moldeo por inyección según las condiciones reportadas en la sección anterior, empleando un molde normalizado según la norma ASTM D-647 [99]. A todas las probetas se les realizó un tratamiento térmico (100 °C, 8 h) con la finalidad de aliviar tensiones internas.

##### 4.1.1.- PROBETAS DE TRACCIÓN

Las propiedades a tracción fueron determinadas a partir de probetas normalizadas en forma de halterio, correspondiente al “tipo I” de la norma ASTM D-638-69 [100], cuyas dimensiones se muestran en la figura 4.1.1.



*Figura 4.1.1.- Dimensiones de las probetas tipo halterio empleada en los ensayos a tracción. Tomado de la referencia [46].*

##### 4.1.2.- PROBETAS DE FLEXIÓN

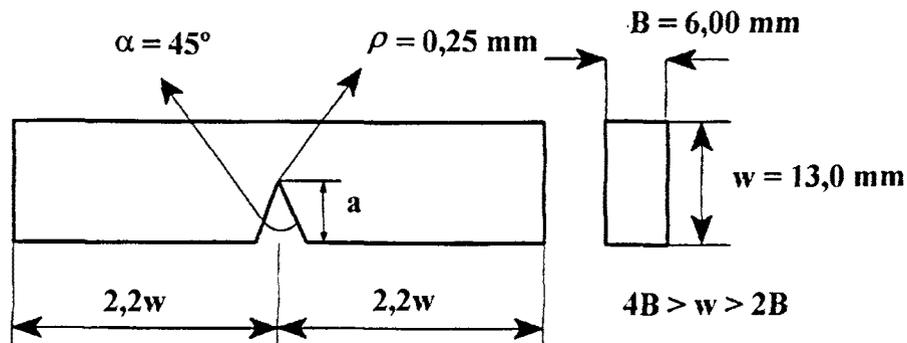
Se emplearon probetas en forma barras prismática de 6 x 13 x 63,5 mm obtenidas al cortar por la mitad barras prismáticas moldeadas por inyección en el molde de la norma ASTM D-647 [99].

#### 4.1.3.- PROBETAS DE COMPRESIÓN

Se ha utilizado la zona central calibrada de las probetas de tracción en forma de halterio, cuyas dimensiones son: 3,175 x 13 x 57 mm.

#### 4.1.4.- PROBETAS EMPLEADAS EN LOS ENSAYOS DE LA MECÁNICA DE LA FRACTURA

Todas las determinaciones se llevaron a cabo en probetas de flexión por tres puntos en geometría SENB (Single edge notch in bending) con las dimensiones mostradas en la figura 4.1.2, las cuales guardan las relaciones geométricas establecidas en los protocolos de norma del EGF 1990 (European Group of Fracture) [101] y del ESIS 1991 (European Structural Integrity Society) [81].



*Figura 4.1.2.- Dimensiones de las probetas con geometría SENB empleada en los ensayos de mecánica de la fractura. Tomado de la referencia [63]*

Las entallas se realizaron según lo especificado por la norma ASTM D-256 [102] mediante una entalladora motorizada marca CEAST: ángulo de entalla de  $45^\circ$ ; radio de curvatura de la punta de la entalla de 0,25 mm. Posteriormente se procedió a agudizarlas manualmente mediante una cuchilla de afeitado antes de los diferentes ensayos.

## 4.2.- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

### 4.2.1.- DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD Y DE LA COMPOSICIÓN VOLUMÉTRICA REAL DE LAS MEZCLAS PREPARADAS

Se empleó el método de la balanza de Mohr. Se pesó una muestra de material de masa conocida (M) suspendida en el seno de un líquido de densidad conocida, en este caso Alcohol Etilico ( $0,81 \text{ g/cm}^3$ ), con lo que se obtuvo un peso en líquido M'. Finalmente el valor de la densidad de cada mezcla ( $\rho_m$ ) se obtuvo mediante la relación:

$$\rho_m = \frac{M\rho_{\text{EtOH}}}{M - M'} \quad (4.2.1)$$

La fracción en volumen que ocupa la segunda fase ( $v_{\text{ABS-m}}$ ), en cada compuesto se puede calcular a partir de los valores experimentales tanto de la mezcla analizada ( $\rho_m$ ) como del ABS ( $\rho_{\text{ABS}}$ ), considerando el peso de copolímero añadido por cada 100 g de PC ( $W_{\text{ABS}}$ ), mediante la expresión:

$$v_{\text{ABS}} = \frac{\rho_m}{\rho_{\text{ABS}}} W_{\text{ABS}} \quad (4.2.2)$$

o a partir de las medidas experimentales de la densidades obtenidas:

$$v_{\text{ABS}} = \frac{\rho_m - \rho_{\text{PC}}}{\rho_{\text{ABS}} - \rho_{\text{PC}}} \quad (4.2.3)$$

### 4.2.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El equipo empleado ha sido un espectrofotómetro (FT-IR) NICOLET MAGNA-IR 750 dotado de un dispositivo informático para la adquisición y tratamiento de los espectros. El registro del fondo (background) y de los espectros se realizó con 32 barridos, a una resolución de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Se emplearon dos técnicas de preparación de muestra. Por un lado la moldeo de películas traslúcidas por compresión a una temperatura de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  y 3 Tm de presión con enfriamiento brusco en un baño de agua con hielo.

Un segundo grupo, mediante sinterización de pastillas de Bromuro Potásico (KBr). Para ello se pulverizó aproximadamente 10 mg de muestra y se dispersó en 300 mg KBr. Seguidamente se sinterizó una pastilla mediante una prensa de compresión que ejerce 10 Tm durante 3 min.

Para las determinaciones cuantitativas de la composición del copolímero empleado nos hemos basado en la ecuación de *Beer-Lambert* [103]:

$$A_{IR} = \log \frac{I_0}{I} = ecl \quad (4.2.4)$$

siendo  $A$  la absorbancia o densidad óptica de la señal,  $I_0$  e  $I$  las intensidades de la radiación que atraviesa y transmite la muestra respectivamente,  $c$  la concentración en la muestra de la estructura causante de la absorción a la longitud de onda establecida,  $l$  la longitud de paso de la radiación, tomada como el espesor de la muestra y  $e$  el coeficiente de extinción de la estructura.

La medida precisa del grosor de una muestra sólida de polímero es difícil de realizar por lo que se emplea un patrón interno de calibrado, es decir la señal de una estructura cuya banda de absorción no coincide con las estudiadas. En este caso la *Ley de Beer-Lambert* quedaría simplificada al aplicarse simultáneamente a la sustancia patrón (p) y problema, asumiendo una invariabilidad de  $e$  y  $e_p$  con la relación de concentraciones [104]:

$$\frac{A_{IR}}{A_{IR-p}} = \frac{ecl}{e_p c_p l} \Rightarrow \frac{A_{IR}}{A_{IR-p}} = k \frac{c}{c_p} \quad (4.2.5)$$

En el caso de estudio, el *Acrlonitrilo* (AN) da una banda característica alrededor de  $2280 \text{ cm}^{-1}$ , el *Butadieno* (But) una a  $970 \text{ cm}^{-1}$  y el *Estireno* (St) otra a  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que se puede establecer que:

$$\frac{A_{IR-AN}}{A_{IR-St}} = k_{AN/St} \frac{\%AN}{\%St} \quad (4.2.6a) \quad ; \quad \frac{A_{IR-AN}}{A_{IR-But}} = k_{AN/But} \frac{\%AN}{\%But} \quad (4.2.6b)$$

$$\frac{A_{IR-St}}{A_{IR-But}} = k_{St/But} \frac{\%St}{\%But} \quad (4.2.6c)$$

Los diferentes valores de  $k$  fueron determanos a partir de espectros de sistemas análogos cuyas composiciones eran conocidas. Una vez establecidos por lo menos dos de los valores  $k$ , y considerando la ecuación 4.2.7, se obtuvo la proporción de cada especie en el terpolímero.

$$100 = (\%AN) + (\%But) + (\%St) \quad (4.2.7)$$

#### 4.2.3.- CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Tras encapsular entre 10 y 15 mg de muestra, obtenida de la sección central de las probetas prismáticas, se procedió a un calentamiento inicial a 20 °C/min hasta 170°C, con la finalidad de borrar cualquier historia térmica previa. En el caso del PC el calentamiento se realizó hasta 260 °C. Seguidamente se sometió a un enfriamiento brusco a la máxima velocidad nominal del equipo (200°C/min) hasta temperatura ambiente.

Los termogramas de análisis fueron obtenidos a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. en un DSC PERKIN-ELMER 7, empleando la modalidad de corrección por línea base. La calibración térmica y entálpica del aparato se realizó con muestras de Indio y Estaño a las mismas velocidades de calentamiento que la empleada en nuestras determinaciones.

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los siguientes parámetros:

-**Temperatura de Transición vítrea (Tg):** señal en forma de escalón de carácter endotérmico. En este caso se determinaron, según los métodos convencionales tal y como se presentan en el esquema de la figura 4.2.2 y que se encuentran incluidos en el software de tratamiento de datos del equipo, tanto Tg media (mid-point, Tg-m) como la Tg inicial (onset, Tg-o).

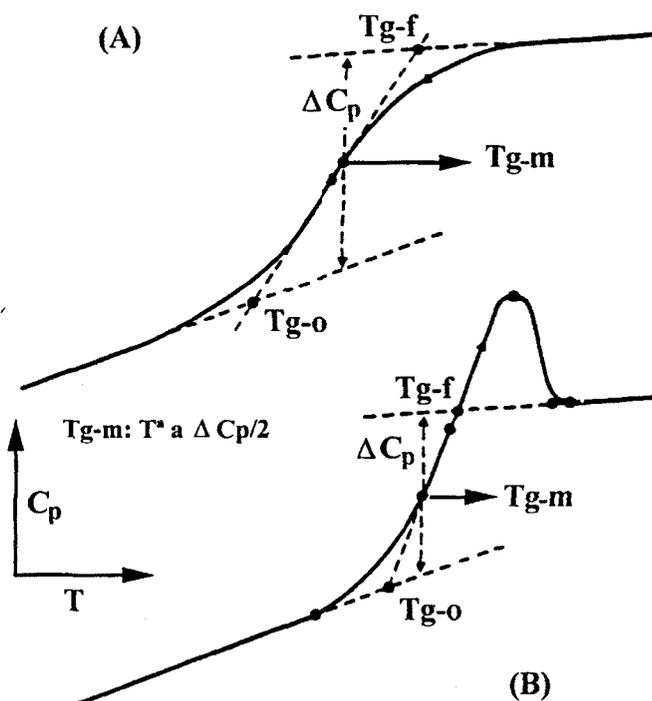
- **Ancho de transición ( $\Delta Tg$ ):** En este caso se han extrapolado las líneas  $C_p$  de las regiones pre y post transición, tomándose la lectura de inicio (Tg-o) y final (Tg-f) de transición tal y como se presenta en la figura 4.2.1a. La diferencia entre Tg-m y Tg-o es lo que se ha reportado como el ancho de la transición. En los casos que se presentaron una señal de relajación entálpica, se siguió el procedimiento esquematizado en la figura 4.2.1b.

#### 4.2.4.- DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO VICAT (T° VICAT)

Este parámetro viene determinado por la temperatura a la cual una aguja normalizada penetra 1 mm una probeta de material termoplástico, obteniéndose una medida de la temperatura a la que el material comienza un reblandecimiento rápido.

Se siguió el procedimiento descrito en la norma UNE 53-118 [106] en un equipo marca

CEAST. La carga impuesta fue de 5 kgf y una velocidad de calentamiento de 50 °C/min



**Figura 4.2.1.-** Esquema de la determinación de la Temperatura de transición vítrea (A) sin y (B) con relajación entálpica. Tomado y modificado de la referencia [105].

Las probetas empleadas se obtuvieron a partir de secciones de 6 x 13 x 10 mm obtenidas de las barras prismáticas. Para cada compuesto se realizaron tres mediciones reportándose la media aritmética de ellos.

#### 4.2.5.- DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE FLEXIÓN BAJO CARGA (HDT)

Este parámetro representa la temperatura a la que una probeta sufre una deformación convencional, generalmente una flecha de 0,26 mm, bajo una carga determinada, como consecuencia de una elevación programada de la temperatura.

El ensayo se realizó siguiendo el procedimiento "A" descrito en la norma UNE 53-075 [107] en un equipo CEAST. La tensión impuesta fue de 1,8 MPa, una velocidad de calentamiento de 120° C/h y una distancia entre apoyos de 100 mm. Las probetas empleadas fueron las barras prismáticas moldeadas por inyección descritas en el apartado 4.1.2. El valor reportado es la media de tres determinaciones para cada compuesto.

### 4.3.- CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

Las determinaciones reológicas a las temperaturas comunmente empleadas en el procesamiento de estos materiales fueron realizadas empleando la técnica de reometría dinámica en geometría placa-placa con un diámetro de disco de 25 mm, a tres temperaturas dentro del rango común de transformación de ambos materiales: 240, 260 y 280°C.

El equipo empleado fue un Reómetro dinámico RHEOMETRICS RDA II, dotado de una cámara de ambiente inerte para minimizar los riesgos de termodegradación de las muestras. El almacenamiento y posterior tratamiento de los datos obtenidos se llevó a cabo mediante los softwares: RHEOS/RHECAL V.4.4.0 (adjunto al equipo), EXCEL 5.0 y ORIGIN 2.94.

Este tipo de ensayos dinámicos en “fundido” presenta ciertas ventajas frente a los ensayos reológicos convencionales por reometría capilar. En primer lugar se podría citar el menor consumo de material, requiriéndose, en nuestro caso por lo menos, placas circulares de 25 mm de diámetro por 1 a 2 mm de espesor, lo que representaría en peso menos de 10 g de material.

En segundo término y quizás el más importante, es que se ha comprobado que la modificación morfológica que sufre el sistema, sobre todo en el caso de estudios de mezclas multifásicas, es menor a la observada en la reometría capilar. De esta forma se evitaría el efecto lubricante generalmente presente en sistemas capilares, en el cual la fase dispersa y/o menos viscosa, tiende a migrar hacia las paredes del capilar por efecto del gradiente tensional aplicado, con lo que se registraría en realidad un flujo modificado y no el producto de las posibles interacciones que se presente [3].

Como se sabe, los sistemas poliméricos presentan un comportamiento viscoelástico, es decir responden a una historia tensional o deformacional exhibiendo un comportamiento entre *elástico*, descrito por la Ley de Hooke, que para el caso de una tensión de cizalla ( $\tau$ ) vendría expresada por la ecuación 4.3.1a, y *Viscoso ideal* según la Ley de Newton (ecuación 4.3.1b):

$$\text{Ley de Hooke: } \tau = G\gamma \quad (4.3.1a)$$

$$\text{Ley de Newton: } \tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (4.3.1b)$$

donde G es el Módulo de cizalla del material,  $\gamma$  la deformación de cizalla,  $\dot{\gamma}$  la velocidad de deformación en cizalla y  $\eta$  la viscosidad aparente del sistema.

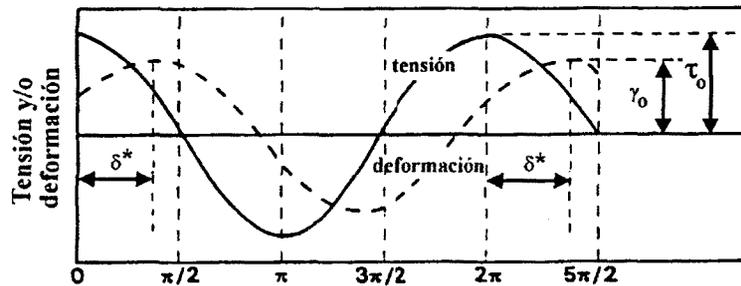
El grado de contribución de un comportamiento con respecto al otra dependerá tanto de la velocidad de deformación como de la temperatura a la cual se aplica el campo de deformación o tensión.

Una forma sencilla de cuantificar el comportamiento viscoelástico es a través de los ensayos dinámicos en los que una deformación de tipo sinusoidal es aplicada con una frecuencia  $\omega$  (ecuación 4.3.2a) registrándose las respuestas tensionales del material (ecuación 4.3.2b). En este caso, si el material es completamente elástico, la respuesta será sinusoidal y estará en fase ( $\delta^*=0$ ) con la historia de deformación aplicada y la rigidez dependerá de la amplitud de la deformación ( $\gamma_0$ ) que se aplique [108].

$$\gamma = \gamma_0 \text{ sen } \omega t \quad (4.3.2a)$$

$$\text{y} \quad \tau = \tau_0 \text{ sen}(\omega t + \delta^*) \quad (4.3.2b)$$

Si el material es completamente viscoso, la respuesta estará desfasada exactamente  $\pi/2$  radianes ( $\delta^*=\pi/2$ ). Ningún fundido polimérico es totalmente viscoso o completamente elástico, de ahí que la respuesta siempre presente cierto desfase, situación que se esquematiza en la figura 4.3.1.



**Figura 4.3.1.-** Respuesta viscoelástica de un material sometido a una deformación dinámica sinusoidal de amplitud  $\gamma_0$ .  $\tau_0$  es la amplitud de la tensión y  $\delta$  es el ángulo de desfase. Tomado y modificado de la referencia [108].

En estos ensayos, la señal de tensión a cizalla generada puede ser separada en dos componentes, una en fase, generalmente asociada a la componente elástica del sistema ( $\tau'$ ) y una desfasada o de *pérdida*, asociada a la parte viscosa ( $\tau''$ ).

Cada componente tensional puede ser relacionada con parámetros característicos del material a través de la Ley de Hooke (ecuación 4.3.1a) en cuyo caso se obtendría un *Módulo de almacenamiento* ( $G'$ ) y uno de *pérdida* ( $G''$ ).

Se ha llegado a demostrar que considerando amplitudes de deformaciones pequeñas, y aplicando la Ley de Newton (4.3.1b), la viscosidad del sistema puede expresarse en base a dos componentes, una en fase al comportamiento viscoso, denominada *viscosidad*

*dinámica* ( $\eta'$ ) y otra desfasada ( $\eta''$ ), relacionadas con los parámetros  $G''$  y  $G'$  mediante las expresiones (4.3.3a) y (4.3.3b) respectivamente.

$$\eta' = G''/\omega \quad (4.3.3a) \quad \text{y} \quad \eta'' = G'/\omega \quad (4.3.3b)$$

Considerando ambas componentes, puede describirse el comportamiento global del material a través del *Módulo complejo o dinámico* ( $G^*$ ) o de la *Viscosidad compleja* ( $\eta^*$ ) que pueden ser calculadas mediante las siguientes expresiones:

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (4.3.4a) \quad \eta^* = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad (4.3.4b)$$

El ángulo de desfase ( $\delta$ ) entre la deformación y la respuesta tensionales una medida de la habilidad de amortiguamiento del material y puede ser determinado según la expresión siguiente:

$$G''/G' = \eta'/\eta'' = \text{Tan} \delta^* \quad (4.3.5)$$

Usualmente las propiedades reológicas de un material viscoelástico son directamente proporcional a la deformación hasta un nivel crítico de deformación, por encima del cual el material ya no se comporta en forma lineal, con lo que las ecuaciones constitutivas de tensión-deformación y por tanto las equivalencias planteadas en los párrafos anteriores ya no son válidas.

En vista de esto lo primero que se debe hacer en este tipo de ensayos es establecer la dependencia de las componentes del módulo global con la amplitud de deformación a temperatura y frecuencia constante para determinar el rango de linealidad del sistema en estudio.

En nuestro caso, realizamos las comprobaciones para cada una de las mezclas a las tres temperatura de ensayo seleccionadas. La frecuencia  $\omega$  a la cual se hicieron las determinaciones fue de 100 rad/seg, ya que el rango viscoelástico disminuye con la frecuencia [108]. Se seleccionó la  $\gamma_0$  donde la pérdida de la linealidad de las componentes de  $G^*$  fuese inferior al 5 % además de que fuera común para todos los sistemas estudiados, obteniéndose un valor de  $\gamma_0 = 10 \%$ .

A continuación se procedió a la medición de la variación del campo tensional generado en función de la frecuencia de oscilación en el rango de 0,1 a 100 rad/seg, manteniendo tanto la amplitud de la deformación como la temperatura constantes. Todas las determinaciones fueron realizadas por triplicado con la finalidad de verificar la reproducibilidad de resultados.

En estos ensayos existe un elemento clave y es que la frecuencia de oscilación provee de una conexión directa entre el tiempo material y el del laboratorio, por lo que los datos dinámicos pueden ser correlacionados con los datos obtenidos en régimen de deformación continua (e.g. reometría capilar) a través de la relación empírica propuesta por *Cox-Merz* [109,110]:

$$\eta_{ss}(\dot{\gamma}) = \left| \eta^*(\omega = \dot{\gamma}) \right| \quad (4.3.6)$$

o la de *Spriggs* [111]:

$$\eta_{ss}(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega) \quad (4.3.7)$$

Las probetas empleadas (discos de 25 x1 mm) fueron obtenidas a partir de un prensado en caliente a 170°C y 5 Ton de presión de las probetas prismáticas. Según se ha demostrado este procedimiento es el que menor riesgo presenta en la modificación de morfología existente en sistemas inmiscibles [112].

Un aspecto importante que no hay que olvidar que en estos tipos de ensayos el estudio se limita a deformaciones que garanticen la linealidad tensión deformación por debajo de las observadas en los procesos de transformación tradicional, así como que las velocidades de deformación sólo llegan hasta un equivalente a  $10^2 \text{ s}^{-1}$  igualmente inferiores a las registradas en la transformación (boquillas de extrusión y llenado de cavidades) [3].

Este inconveniente puede superarse aplicando el *Principio de superposición Tiempo-Temperatura* para la construcción de *Curvas Reológicas Maestras* [113]. Es decir, determinando las propiedades reológicas en el rango de deformaciones y/o velocidades de deformación del equipo empleado a diferentes temperaturas puede extrapolarse el comportamiento a velocidades de deformación comparables a las observadas en la transformación [1].

El procedimiento empleado en este caso se basa en la determinación de un factor de traslación horizontal ( $a_T$ ) de cierto parámetro reológico, por ejemplo de curvas tensión de cizalla ( $\tau$ ) vs. velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ), Viscosidad aparente ( $\eta$ ) vs.  $\dot{\gamma}$  o  $G''$  vs.  $\omega$  en nuestro caso, tomando como base la curva obtenida a la temperatura de interés o de referencia ( $T_{ref}$ ). Previo a esta traslación horizontal, se efectúa una corrección vertical por efecto de la variación de la densidad del sistema con la temperatura, calculando un factor ( $b_T$ ) aplicando la expresión:

$$b_T = \rho_{ref} T_{ref} / \rho T \quad (4.3.8)$$

quedando el factor de traslación horizontal ( $a_T$ ), por el cual se multiplicaría la velocidad de deformación (frecuencia en nuestro caso) como, considerando las curvas  $G''$  vs  $\omega$ :

$$a_T = \frac{G''_{ref} \rho_{ref} T_{ref}}{G''_{ref} \rho T} \quad (4.3.9)$$

donde  $G''$  y  $G''_{ref}$  son las viscosidades aparentes y  $\rho$  y  $\rho_{ref}$  las densidades del material determinadas a la temperatura que se desea trasladar ( $T$ ) y la temperatura de referencia ( $T_{ref}$ ), respectivamente.

Para la determinación de  $a_t$  sin necesidad de efectuar el proceso en forma manual, se suele emplear o bien la conocida ecuación WLF (William-Landel-Ferry [114]), cuando se esta en el rango de temperaturas inferior a  $100^\circ$  por encima de la  $T_g$ . O bien una ecuación de tipo Arrhenius [115], cuando se esta por encima del rango anterior.

Finalmente se grafica el espectro de  $G''$  determinadas a las diferentes temperaturas en función de sus respectivas  $\omega$  multiplicadas por el factor de traslación horizontal obtenido. A partir de estas curvas y considerando las ecuaciones 4.3.3a se obtiene las curvas reológicas de viscosidad vs. frecuencia.

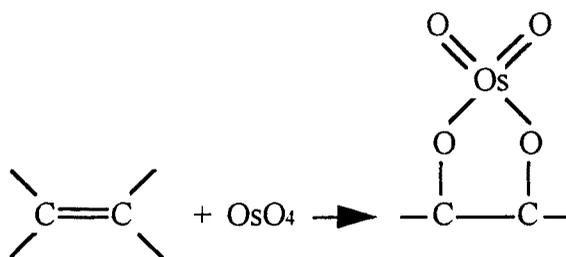
#### 4.4.- CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y FRACTOGRÁFICA

El estudio morfológico y fractográfico de los sistemas se ha realizado empleando principalmente la técnica de Microscopía electrónica por Barrido (SEM), en un equipo JEOL JSM 6400 y en forma minoritaria la de microscopía óptica por reflexión. Así mismo fue empleada la técnica de Microscopía electrónica por Transmisión (TEM) empleando un equipo JEOL. La preparación y acondicionamiento de las muestras para la observación se realizó siguiendo diferentes tratamientos dependiendo de la caracterización deseada.

##### 4.4.1.- ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA

Con la finalidad de estimar las dimensiones promedio de partícula y la estructura del terpolímero empleado fueron realizadas observaciones mediante TEM. Para ello fueron cortadas, mediante ultramicrotomo, muestras previamente teñidas de pequeñas secciones centrales de probetas tanto de ABS como de algunas composiciones de mezcla.

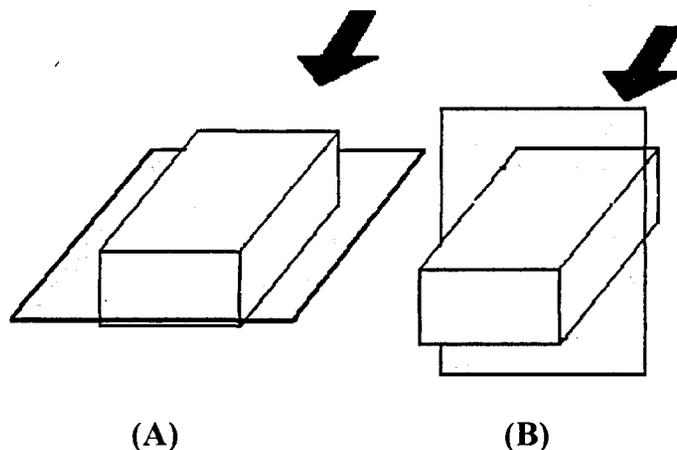
La tinción se llevó a cabo sometiendo a las diferentes muestras, a la acción de vapores de Tetróxido de Osmio ( $\text{OsO}_4$ ) durante 4 semanas. Esta sustancia es capaz de crear un complejo con los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  del butadieno (éster cíclico de Osmio) como se muestra esquemáticamente en la figura 4.4.1, produciendo la coloración de esta fase, facilitando el su observación mediante TEM, además de producir una rigidización del sistema que facilita el corte [38].



*Figura 4.4.1.- Esquema de la formación del éster cíclico de Osmio que produce la tinción de la fase butadiénica del terpolímero ABS.*

#### 4.4.2.- ESTUDIO DEL GRADIENTE MORFOLÓGICO

Las observaciones fueron efectuadas tanto perpendicular como paralelo a la dirección del flujo sobre superficies obtenidas por fractura criogénica. Para ello fueron sumergidas las secciones de probetas seleccionadas en nitrógeno líquido durante 3 horas, seguidamente fueron retiradas y fracturadas mediante la aplicación súbita de una carga.



*Figura 4.4.2.- Esquema de los cortes criogénicos efectuados. (A) paralelo (B) perpendicular al sentido del flujo indicado por la flecha.*

Los tratamientos efectuados, previos a la observación, fueron:

**Método A:** Recubrimiento con una capa fina de oro con la finalidad de aumentar la conductividad del medio y garantizar la observación.

**Método B:** Ataque superficial mediante hidrólisis de la fase PC. Para ello fueron sumergidas las secciones de probetas en una solución acuosa de Hidróxido de Potasio (KOH) al 30 % durante 6 a 8 horas y lavadas en agua destilada por 2 horas. Posteriormente fueron recubiertas con oro. De esta forma los dominios correspondientes al ABS quedaban revelados[24].

**Método C:** Tras el ataque efectuado con KOH y su posterior lavado en agua, fueron sumergidas en acetona durante 30 minutos con la finalidad de eliminar la fase de SAN libre presente en el medio. Seguidamente fueron lavadas en agua destilada por 1 hora. Por último fueron sometidas a un tratamiento de tinción por gases de Tetróxido de Osmio ( $\text{OsO}_4$ ) por una semana [24].

**Método D:** El procedimiento seguido fue similar al descrito en el **Método C**, variando la secuencia del ataque por Acetona, el cual se efectuó después de la tinción con  $\text{OsO}_4$ .

Las muestras tratadas según los **métodos C y D**, fueron observadas mediante la técnica complementaria de *Backscattering*, la cual permite revelar la fase susceptible de tinción, en nuestro caso las partículas de Butadieno, sin necesidad del recubrimiento con oro debido a la diferencia de conductividad que se logra mediante este tratamiento [24].

La técnica de *Backscattering* se basa en la detección del haz de electrones primarios provenientes de la excitación de la capa de electrones de los elementos de la muestra una vez que el haz de electrones de la fuente del equipo incide sobre ella. (ojo: Para una observación óptima y diferencial ) Para ello se requiere que exista una diferencia substancial entre la masa atómica de la especie de interés y el resto de los constituyentes, situación que se logra mediante el teñido con  $\text{OsO}_4$ .

Posterior a la observación en la modalidad indicada en el párrafo anterior, las muestras tratadas según el **método C** fueron recubiertas por oro y observadas en la modalidad tradicional de SEM.

#### 4.4.2.- ESTUDIO FRACTOGRÁFICO

Las observaciones fueron realizadas sobre las diferentes superficies de fractura obtenidas a lo largo de los diferentes ensayos realizados tanto a altas como bajas velocidades de sollicitación.

Para las observaciones por microscopía óptica de reflexión se empleó un equipo ZEISS dotado con una placa de deslizamiento calibrado y un aumento máximo de 2X. En cuanto a las observaciones por SEM las muestras fueron acondicionadas según el método A descrito anteriormente.

## 4.5.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Se llevó a cabo mediante ensayos clásicos de tracción, flexión y compresión. Se ha empleado una maquina universal de ensayos marca ADAMEL modelo DY-34 de velocidad de desplazamiento constante dotada con un sistema informático de adquisición y tratamiento de datos (AUTOTRAC 6.0). Los ensayos se efectuaron a temperatura ambiente ( $22,5 \pm 2,5$  °C) en un mínimo de 10 probetas por composición y para cada velocidad de sollicitación impuesta.

### 4.5.1.- ENSAYOS DE TRACCIÓN

Se obtuvieron las curvas tensión-deformación siguiendo el procedimiento sugerido en la norma ASTM D-638 [98] con ayuda de un extensómetro láser HOUNSFIELD modelo 500-L, el cual proporciona medidas de deformación de hasta 100 %, con una precisión del 0,01 %.

Con la finalidad de evaluar las modificaciones en el grado de sensibilidad de las características de tracción de las diferentes composiciones de mezcla con la razón de deformación extensional ( $\dot{\varepsilon}$ ), los ensayos fueron realizados a diferentes velocidades de desplazamiento de mordazas ( $v$ ): 1, 10, 50, 100 y 500 mm/min., determinándose  $\dot{\varepsilon}$  a partir de:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v}{L_0} \quad (4.5.1)$$

donde  $L_0$  es la longitud inicial de referencia, correspondiente a la distancia entre las marcas de adhesivas de la probeta que sirven de referencia al haz láser del extensómetro.

A partir de las tensión-deformación ingenieriles, se determinaron los siguientes parámetros:

- **Módulo de elasticidad o de Young (E)**: correspondiente al valor de la pendiente de la zona inicial lineal de las curvas tensión-deformación.

- **Tensión a la fluencia ( $\sigma_y$ )**: que para el tipo de curvas obtenidas se define como el valor de la tensión en el punto de carga máxima ( $P_y$ ) después de sobrepasar el límite de proporcionalidad entre tensión y deformación. Se define de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma_y = \frac{P_y}{A_0} \quad (4.5.2)$$

donde  $A_0$  es la sección transversal inicial de la probeta. Esta tensión es la que se define como tensión ingenieril.

- **Porcentaje de elongación a la cedencia ( $\epsilon_y$ ):** medida porcentual del alargamiento en el límite de cedencia y se define como:

$$\epsilon_y = \frac{l_y - l_0}{l_0} * 100 \quad (4.5.3)$$

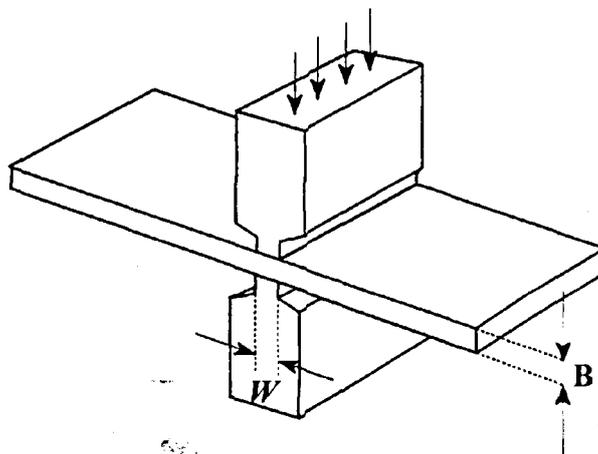
siendo  $l_y$  la longitud medida en el límite de cedencia y  $l_0$  la longitud inicial de referencia, entre las dos marcas adhesivas.

- **Energía en límite de cedencia ( $U_y$ ):** El área bajo la curva carga-desplazamiento, hasta el límite de cedencia.

#### 4.5.2.- ENSAYO DE COMPRESIÓN EN CONDICIONES DE DEFORMACIÓN PLANA

Los ensayos fueron efectuados a una velocidad de movimiento de soporte de 1 mm/min en una geometría de ensayo como la mostrada en la figura 4.5.1. En este caso se ha empleado un soporte de compresión con un ancho ( $W$ ) de 6,4 mm, lo que asegura para el espesor de probeta empleado las condiciones de deformación plana, cumpliendo con el criterio [116]:

$$2 \leq \frac{W}{B} \leq 4 \quad (4.5.4)$$



*Figura 4.5.1.- Geometría del ensayo de compresión. Tomado de la referencia [63].*

La superficie de contacto entre la probeta y los soportes se cubrió con una capa de bisulfuro de molibdeno antes de ser ensayada para minimizar la fricción.

Se determinó la resistencia a la compresión, como el valor de la tensión en el límite de cedencia ( $\sigma_{yc}$ ), de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma_{yc} = \frac{P_{yc}}{A_o} \quad (4.5.5)$$

donde:  $P_{yc}$  es la carga en el límite de cedencia y  $A_o$  el área sobre la que actúa la fuerza.

#### 4.5.3.- ENSAYOS DE FLEXIÓN POR TRES PUNTOS

Los ensayos fueron realizados con una distancia entre apoyos (S) de 50,8 mm para mantener las mismas relaciones geométricas que en los ensayos de mecánica de fractura. Se emplearon dos velocidades de ensayo (v): 1 mm/min. y 100 mm/min. representando una velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) descrita por la relación:

$$\dot{\epsilon} = \frac{6vw}{S^2} \quad (4.5.6)$$

Se determinaron los valores del módulo aparente de elasticidad por flexión ( $E_f$ ) y la tensión máxima en la cara de tracción (resistencia a la flexión  $\sigma_f$ ). Para tal fin se ha considerado la distribución de tensiones en la sección central de una barra prismática solicitada en flexión por tres puntos al aplicar una carga P, tal y como se muestra en la figura 4.5.2.

Al aplicar una carga P en el centro de una probeta simplemente apoyada, la deflexión (Y') viene dada por [117]:

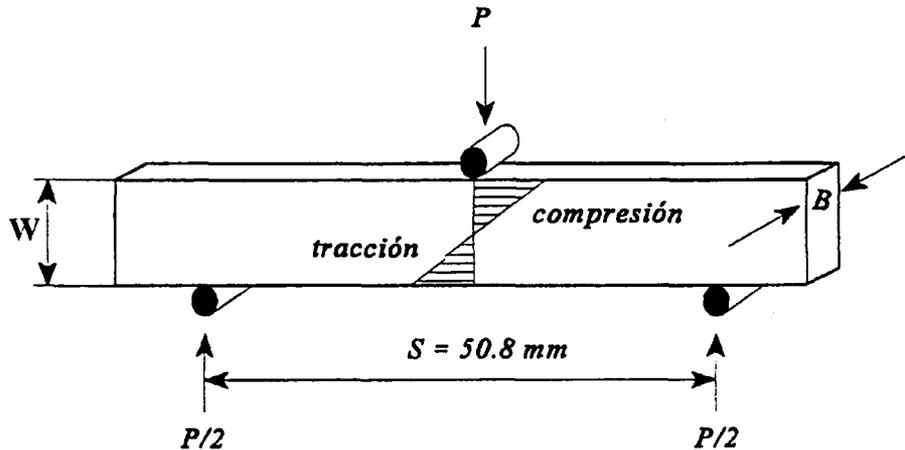
$$Y' = \frac{PS^3}{48EI'} \quad (4.5.7)$$

siendo  $I'$  el momento de inercia de la sección, determinado, para una sección rectangular de anchura w y espesor B, por la siguiente relación:

$$I' = \frac{Bw^3}{12} \quad (4.5.8)$$

por lo que:

$$E_f = \frac{S^3}{4Bw^3} \left( \frac{\partial P}{\partial Y} \right)_{\text{inicial}} \quad (4.5.9)$$



**Figura 4.5.2.-** Geometría del ensayo de flexión y distribución de las tensiones. Tomado de la referencia [63].

La parte entre paréntesis representa la variación de la fuerza respecto a la deflexión en el dominio elástico del material, es decir la pendiente inicial del registro carga-desplazamiento, considerándose como un valor aproximado del módulo de Young.

Hay que acotar que la configuración del ensayo que se ha empleado no es la que se especifica en la norma, en la que la probeta va colocada con el espesor en el sentido vertical y la distancia entre apoyos es superior. La configuración empleada genera gran cantidad de indentación tanto en los puntos de apoyo como en el punto de aplicación de la carga, generando un efecto cortante adicional, por lo que la deflexión vendrá determinada por:

$$Y' = \frac{PS^3}{48EI'} + \frac{PS}{2W} \left[ \frac{3}{4G} - \frac{3}{10E} - \frac{3\nu}{4E} \right] - 0,21 \frac{P}{E} \quad (4.5.10)$$

considerando la relación entre el módulo de Young ( $E$ ) y el de cizalla ( $G$ )

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (4.5.11)$$

y asumiendo un coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) de 0,35, se obtiene la siguiente relación, válida para niveles moderados de indentación:

$$E_f = \frac{S^3}{4Bw^3} \left[ \frac{\Delta P}{\Delta Y} \right] \left[ 1 + 2,925 \left( \frac{w}{S} \right)^2 - 0,84 \left( \frac{w}{S} \right)^3 \right] \quad (4.5.12)$$

La tensión máxima en la cara de tracción,  $\sigma_f$ , se obtuvo a partir de la relación:

$$\sigma_f = \frac{3PS}{2Bw^2} \quad (4.5.13)$$

## 4.6.- ENSAYOS DE MECÁNICA DE LA FRACTURA

Mediante este tipo de ensayos se determinaron los parámetros  $K_{IC}$ ,  $G_{IC}$  y  $J_{IC}$  en geometría SENB. Este tipo de geometría permite realizar un estudio comparativo de la fractura a baja y alta velocidad de deformación, empleando para este último caso las técnicas de impacto pendular en geometría CHARPY sin modificar la geometría del ensayo.

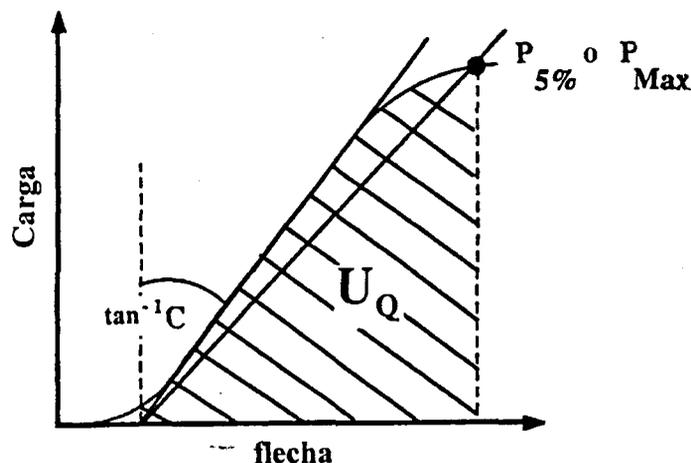
### 4.6.1.- ENSAYOS A BAJA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN

Consistieron en ensayos de flexión por tres puntos, sobre probetas SENB, a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 1 mm/min, distancia entre apoyos (S) de 50,8 mm y a temperatura ambiente.

#### 4.6.1.1.- APLICACIÓN DE LA LEFM

Se ha seguido el protocolo de ensayo para materiales plásticos propuesto por el Grupo Europeo de Fractura (EGF 1990) [101].

En la mayoría de los casos se observó una desviación de la linealidad, tomándose como el valor de carga de iniciación de la fractura el propuesto por la norma ASTM E-399 [118], según la cual se determina el valor de "compliance" inicial,  $C$ . Luego se dibuja una segunda línea con una inclinación del 5% respecto a la inicial ( $C+5\%$ ).



**Figura 4.6.1.-** Determinación de la carga  $P_Q$  para el cálculo de  $K_Q$ . Tomado de la referencia [101].

Si la carga máxima cae entre estas dos líneas entonces se puede utilizar este valor para calcular  $K_Q$ . Si la línea C+5% corta a la curva carga-desplazamiento se toma el valor  $P_{5\%}$  como el valor de carga a iniciación de grieta. La figura 4.6.1 muestra un esquema de estas situaciones. La tolerancia máxima que se permite de “no-linealidad” es de un 10 % para poder aplicar la LEFM en este tipo de sistemas, es decir que:

$$\frac{P_{\max}}{P_{5\%}} < 1,1 \quad (4.6.1)$$

El valor de  $K_Q$  se calcula a partir de la siguiente relación:

$$K_Q = f \frac{P_Q}{Bw^{1/2}} \quad (4.6.2)$$

donde  $P_Q$  es  $P_{\max}$  o  $P_{5\%}$ , B es el espesor de la probeta, w es la altura de la probeta y f es el factor geométrico de calibración que depende del cociente ( $\alpha$ ) entre la profundidad de la entalla (a) y la altura de la probeta (w).

En nuestro caso hemos realizado la determinación siguiendo la metodología de múltiples probetas abarcando el rango de profundidades de entalla entre 3,5 y 7,25 mm en incrementos de 0,25 mm, con la finalidad de obtener los parámetros  $K_Q$  y  $G_Q$  independientes de la geometría de la probeta.

Las dimensiones de la probeta que se han empleado no ofrecían una relación  $S/w = 4$ , por lo que optamos por emplear una expresión del factor f de la ecuación 4.14 que toma en cuenta relaciones  $S/w$  diferentes, reportado por *Srawley y Gross* [119,120]:

$$f = \left[ \frac{S}{w} \right] \left[ \frac{3\alpha^{1/2}}{2(1-\alpha)^{3/2}} \right] * \left\{ 1,99 - 1,33\alpha - (3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2) \left[ \frac{\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \right] \right\} \quad (4.6.3)$$

El valor de  $G_Q$  se determinó a partir de la expresión:

$$G_Q = \frac{U^*}{Bw\Phi} \quad (4.6.4)$$

donde  $U^*$  es la energía absorbida hasta el valor de carga seleccionada - $P_{\max}$  o  $P_{5\%}$  - ( $U_Q$ ) corregida por los efectos de indentación, y  $\Phi$  es un factor de calibración de la energía que viene expresado por la relación:

$$\Phi = \frac{A + 18,64}{\frac{\partial A}{\partial \alpha}} \quad (4.6.5)$$

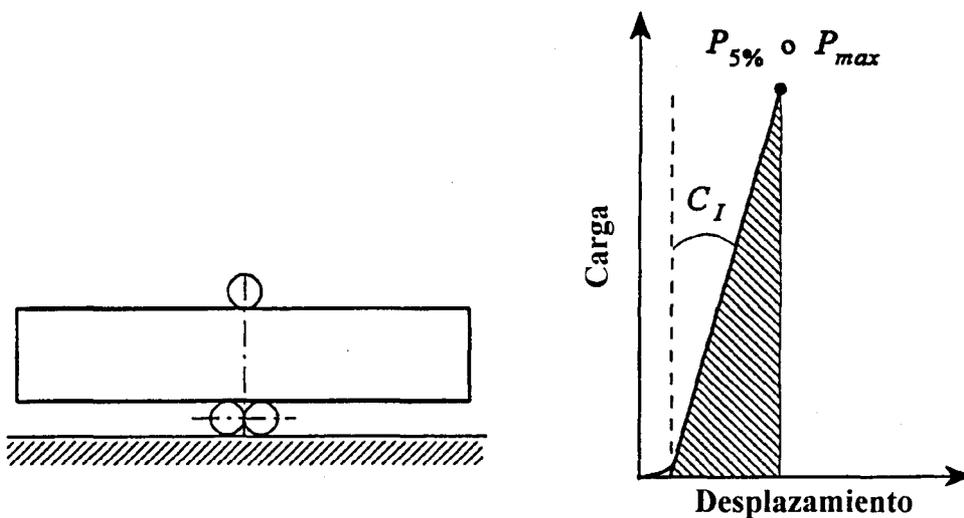
donde:

$$A = \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} [8,9 - 33,717\alpha + 79,616\alpha^2 - 112,952\alpha^3 + 84,815\alpha^4 - 25,672\alpha^5] \quad (4.6.6)$$

$$\frac{\partial A}{\partial \alpha} = \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} [-33,717 + 159,232\alpha - 338,856\alpha^2 + 339,26\alpha^3 - 128,36\alpha^4] + \dots$$

$$\dots + 16 [8,9 - 33,717\alpha + 79,616\alpha^2 - 112,952\alpha^3 + 84,815\alpha^4 - 25,672\alpha^5] \left[ \frac{2\alpha(1-\alpha) + 2\alpha^2}{(1-\alpha)^3} \right]$$

La corrección por efectos de indentación se realiza sustrayendo a  $U_{\text{SENB}}$  la energía de indentación ( $U_i$ ) obtenida por el área bajo la curva carga-desplazamiento en un ensayo de indentación en probetas sin entalla según la disposición que se muestra en la figura 4.6.2, hasta el valor de  $P_Q$  obtenido con la geometría SENB.



**Figura 4.6.2.-** Geometría y determinación de la Energía de indentación empleada en la determinación del valor  $U^*$ . Tomado de la referencia [63].

#### 4.6.1.2.- APLICACIÓN DE LA EPFM

El estudio elastoplástico de la fractura se ha basado en la aplicación del concepto de la integral de contorno J, empleando la metodología de múltiples probetas propuesta por *Landes y Begley* [78] descrita en el apartado 2.3.2.2. Los ensayos fueron efectuados a una velocidad de separación de mordazas de 1 mm/min y una profundidad de entalla inicial, sin considerar el afilado por hojilla, de 6,5 mm, es decir una relación  $a/w = 0,5$ .

La construcción de las curvas J vs.  $\Delta a$  y determinación del parámetro de inicio de propagación de grieta fueron realizados empleando los criterios de selección de datos y ajustes de curvas recomendados tanto en la ASTM E813-81 [79] como en la ESIS 1991 [81].

El valor de J cada una de las probetas se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación [81]:

$$J = \frac{\eta U^*}{B(w-a)} \left[ 1 - \frac{(0,75\eta - 1)\Delta a}{(w-a)} \right] \quad (4.6.7)$$

donde  $\eta$  es un valor constante igual a 2 para la geometría SENB; B, w y a son las dimensiones iniciales de la probeta, y  $U^*$  corresponde al área bajo la curva carga-desplazamiento para cada ensayo corregido por efectos de indentación basado en un procedimiento similar al descrito en el apartado 4.6.1.1.

La expresión entre corchetes permite efectuar una corrección del valor J por la disminución que se presenta por extensión de grieta, que para propagaciones pequeñas es despreciable, cobrando importancia para extensiones de grietas apreciables [81].

En esta técnica  $\Delta a$  es la diferencia entre la longitud de la grieta final y la longitud de la grieta inicial, a (entalla + afilado) medida sobre la superficie de fractura de la probeta con un microscopio de reflexión dotado de un banco micrográfico.

Para medir la propagación de grieta se evaluaron diferentes técnicas. En un principio, se colocó antes de cada ensayo una gota de tinta china en la punta de la entalla [46,47], que por capilaridad penetrar en el material a medida que se propaga la grieta, revelando el frente de avance y con él la extensión de la propagación. Una vez terminado el ensayo se dejó secar la tinta y se separaron las dos mitades de la probeta mediante impacto.

Como segunda opción, nos hemos aprovechado de la capacidad de emblanquecimiento que presentan estos materiales cuando se presenta una propagación estable de grieta, que al cambiar la velocidad de sollicitación deja una huella de color diferente. En este caso las

probetas, una vez ensayadas, fueron sumergidas inmediatamente en nitrógeno líquido y sometidas a impacto para separar las mitades, revelándose dos zonas de diferente color.

Ambos métodos han sido cuestionados por *Narisawa y Takemori* [83], por lo que un tercer método fue efectuar varios cortes (mínimo 4) perpendiculares al plano de la propagación de grieta en la zona central de la misma. En este caso se empleó una cortadora de precisión ISOMET dotada con un disco de diamante.

En los 3 casos se obtuvieron medidas de propagación de grieta similares, por lo que se optó por la metodología más sencilla, es decir la segunda opción descrita.

A partir de las curvas J vs.  $\Delta a$  se determina el valor característico de J dependiendo del protocolo empleado. En el caso del ASTM E813-81 [79], se consideró como valor crítico el obtenido de la intersección de la regresión lineal realizada con la línea de enrromamiento.

En el caso del ESIS 1991 [81] para materiales plásticos se contempla  $J_{0,2}$  como parámetro de fractura, es decir el valor de la integral a 0,2 mm de crecimiento total de grieta. En realidad este valor no es un parámetro característico, sino una estimación de J cerca del punto de iniciación de la fractura, que incluye el enrromamiento de la punta de la grieta. De todos modos, también se ha determinado un valor  $J_{IC}$  producto de la intersección del ajuste potencial de los puntos con la línea de enrromamiento propuesta.

Adicionalmente se ha determinado la variación de la energía con la extensión de grieta ( $dJ/da$ ) el cual se relacionaría con la resistencia a la propagación de grieta en forma estable que presenta el material. En caso del ajuste lineal, según la ASTM E813-81 [79], esta variación vendría determinada por la pendiente obtenida en el ajuste de los puntos entre las líneas de exclusión.

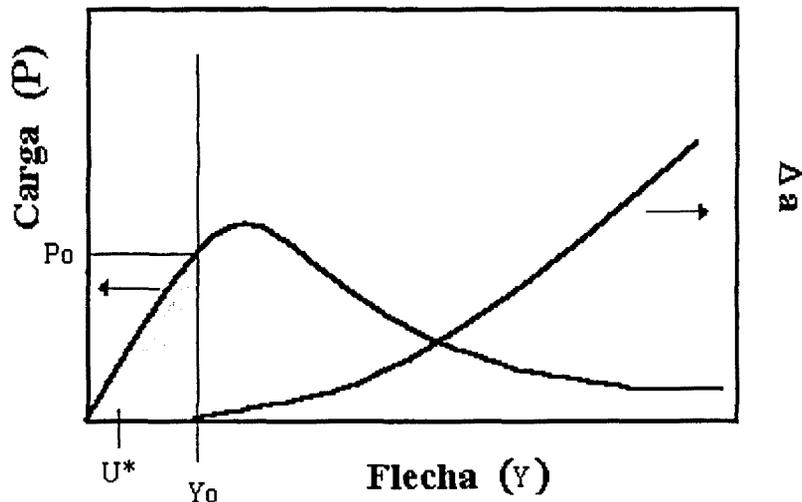
En el caso del ajuste potencial ( $J = b\Delta a^c$ ), el valor se determinó a partir de la ecuación considerando una extensión de grieta ( $\Delta a$ ) entre 0,2 y 0,3 mm [81]:

$$\frac{dJ}{d\Delta a} = b_p C (\Delta a)^{c-1} \quad (4.6.8)$$

Como ha sido descrito en el apartado 2.3.2.2, el empleo de la línea de enrromamiento para la determinación del valor crítico de J en polímeros modificados para impacto ha sido cuestionado por *Narisawa y Takemori* [83], por lo que paralelamente se ha aplicado una nueva metodología [46,121] para determinar el valor crítico de J en nuestros sistemas.

El método consiste en crear un gráfico doble como el mostrado en la figura 4.6.3, en el cual el eje X es la deflexión o flecha (Y) registrada durante el ensayo, el eje  $Y_1$  es el valor

de la carga alcanzado para cada ensayo ( $P$ ) y en el eje  $Y_2$  se representa el incremento de la grieta ( $\Delta a$ ) observado.



**Figura 4.6.3.-** Esquema de la determinación gráfica del valor de  $J$  de inicio ( $J_0$ ) por el método de gráfico doble o curva patrón.

En el punto en el que la línea de incremento de grieta ( $\Delta a$ ) se separa del eje X, se traza una perpendicular a este eje, y el punto de intersección de la recta perpendicular con la curva P-Y nos da la carga de inicio de propagación de la grieta. A partir de este valor se puede obtener el valor de  $J_0$  cercano al de iniciación del proceso de propagación de grieta.

#### 4.6.2.- ENSAYOS A ALTA VELOCIDAD DE SOLICITACIÓN.

La naturaleza viscoelástica de los plásticos provoca que su comportamiento de deformación y fractura sea dependiente de la velocidad de deformación impuesta, cobrando importancia los ensayos a altas velocidades de sollicitación, mediante aplicación de las técnicas de impacto [122], pues las condiciones de la fractura se pueden asemejar a las del fallo catastrófico de una pieza en uso.

El parámetro generalmente reportado en este tipo de ensayos es la *Resistencia al impacto* que evalúa en términos de energía por unidad de superficie la ruptura de la pieza. Este parámetro no puede ser considerado como una propiedad invariante del material ya que depende en gran medida de las condiciones geométricas del ensayo, así como de contribuciones extras, en términos energéticos, de procesos que acompañan a la ruptura: indentación, flexibilidad del aparato, expulsión de las piezas, entre otras.

Los diferentes valores que pueden tomar variables causa gran complejidad en la comparación y correlación de los resultados de *resistencias al impacto* obtenidos en distintos ensayos, aunque sean del mismo tipo.

Parte de los inconvenientes anteriores se han podido solventar mediante la utilización de equipos de impacto instrumentado que permiten la separación de las distintas contribuciones de la energía, al registrarse selectivamente la carga soportada por el impactor (P) durante el tiempo (t) que dura el impacto (curvas P-t), pudiendo calcular exclusivamente la energía consumida por la probeta en su deformación y fractura. Este hecho permite aplicar los criterios de falla postulados por la LEFM, unificándose de esta forma los resultados en este tipo de ensayos.

Un aspecto que hay que tener en cuenta al realizar el análisis de los resultados obtenidos por este tipo de equipos son los denominados "*efectos dinámicos*" que suelen ser los responsables de la obtención de curvas oscilantes de P-t que pueden pasar varias veces por el cero, lo que dificulta la determinación exacta tanto de la carga máxima como de la energía consumida en el proceso.

Estos efectos son consecuencia de la naturaleza dinámica del ensayo que ocasiona la vibración de la probeta, pudiendo separarse de los apoyos y del impactor, durante algún instante del proceso de fractura. Las variables clave que rigen la dinámica del sistema son la velocidad de impacto y la rigidez del contacto [123-125].

A partir de las curvas P-t se puede obtener curvas convencionales de carga-desplazamiento (flecha) aplicando ciertos modelos matemáticos ampliamente descritos en la literatura. Cuando la magnitud de los efectos dinámicos asociados al ensayo de impacto es pequeña, nos encontramos en un caso cuasiestático, pudiendo aplicarse al sistema un análisis estático [126].

A medida que aumenta la magnitud de los efectos dinámicos, la fuerza y energía que soporta la probeta difiere de las registradas por la cabeza del impactor, debiéndose realizar un análisis dinámico.

Para nuestro estudio se ha utilizado un equipo pendular CHARPY (CEAST) al que se le incorporaron captadores de fuerza en la cabeza del impactor y en los soportes de apoyo, cuya señal eléctrica es almacenada en un ordenador personal tras ser amplificada por un convertidor analógico/digital con una frecuencia de muestreo de 1MHz, obteniéndose una curva F-t con aproximadamente 1000 valores.

Las determinaciones se llevaron a cabo a una velocidad de 1 m/s tanto a temperatura ambiente ( $22 \pm 2$  °C) como en condiciones criogénicas ( $\cong -100$  °C). La masa efectiva del martillo empleado fue de 2,508 kg. La velocidad del martillo en el instante inicial del

impacto se determinó midiendo el tiempo de paso, a través de una célula, de una bandera de longitud conocida fijada al martillo. Por cada profundidad de entalla se efectuaron ensayos por triplicados.

Los ensayos en condiciones criogénicas se realizaron sumergiendo las probetas previamente entalladas y agudizadas con la hojilla en un recipiente con nitrógeno líquido durante 3 horas. Seguidamente fueron retiradas y ensayadas inmediatamente.

A partir de los valores de carga máxima y energía consumida tras aplicar el modelo cuasiestático, fueron determinados los parámetros  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  postulados por la LEFM, siguiendo las sugerencias del protocolo de norma ESIS. Las ecuaciones empleadas en este caso fueron las mismas que las empleadas en los ensayos a bajas velocidades de sollicitación y que fueron descritas en el apartado 4.6.1.1.

Las condiciones de velocidad alcanzadas permitieron registrar curvas con el mínimo efecto dinámico posible en el espectro de composiciones analizados. Igualmente fueron realizadas experiencias paralelas en la que se colocaba una capa fina de elastómero entre el impactor y la probeta, con lo que se logró obtener valores más confiables de carga máxima y consecuentemente del factor  $K_{IC}$  postulado en LEFM. En estos casos los valores de energía no son tomados en cuenta debido al efecto amortiguador que ofrece el elastómero lo que conduce a tiempos de impacto superiores al real y por tanto valores de energía irreales.

El módulo elástico (E) a estas velocidades de sollicitación fue determinado mediante ensayos de rebote (impacto de baja energía) sobre probetas sin entallar [127]. En este caso, tras obtener las curvas carga desplazamiento mediante la aplicación del modelo estático, se determinó la pendiente de las curvas de la zona inicial del proceso. Mediante la ecuación 4.5.12 fue determinado el valor de modulo elástico correspondiente.

#### 4.7.- APLICACIÓN DEL ANÁLISIS DE TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA.

Fueron registradas las curvas carga-flecha de los procesos de ruptura empleando probetas SENB en un amplio rango de profundidad de entallas agudas, realizando la experiencia por triplicado en cada probeta. El estudio se ha realizado tanto a altas como a bajas velocidades de sollicitación y por triplicada para cada profundidad de entalla.

A partir del área bajo la curva fue determinada la energía consumida en la totalidad del proceso de fractura o por lo menos hasta que un 95 % de la longitud de ligamento hubiese sido rota. Seguidamente se construyeron las curvas  $U_T/B(w-a)$  vs  $(w-a)$  según la ecuación 2.3.34 planteada por el modelo descrito en el apartado 2.3.3.

Adicionalmente fueron determinadas las dimensiones de la zona de deformación plástica (zona con emblanquecimiento) en la sección central de la superficie de fractura. Para ello a las diferentes mitades de probetas obtenidas después de la fractura se le aplicaron cortes perpendiculares a la superficie de fractura en la sección central. Posteriormente estas secciones fueron colocadas en un microscopio óptico de reflexión dotado con una plataforma móvil calibrada.

Con las dimensiones obtenidas se determinó el área de la zona deformada plásticamente ( $A_{zdp}$ ) y fueron construidas las curvas  $\text{Log}(A_{zdp})$  vs  $\text{Log}(w-a)$  de cuya intersección con el eje de ordenadas se obtuvo el factor de forma  $\beta$ .



## CAPITULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 5.1.- CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Como fase inicial se procedió a la realización de diversos ensayos con la finalidad de obtener un conocimiento básico a nivel físico-químico de las composiciones de mezcla PC/ABS preparadas.

Estos consistieron en la determinación experimental de la composición en volumen a partir de los valores de densidad real de los compuestos; en la determinación de la composición real del ABS empleado mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR); en un análisis de posibles interacciones entre los constituyentes de la mezcla mediante el estudio cualitativo FT-IR y de las propiedades calorimétricas (DSC) de los sistemas; y por último, en la determinación de algunas de las propiedades térmicas más comunes en la industria (VICAT y HDT).

##### 5.1.1.- DENSIDAD

En la Tabla 5.1.1 se presentan los valores de densidad de cada una de las composiciones de mezcla obtenidas de forma experimental según la metodología descrita en el apartado 4.2.1 (Balanza de Mohr) y a partir de la estimación de la ley aditiva de mezclas:

$$\rho_m = \rho_{PC} \varpi_{PC} + \rho_{ABS} \varpi_{ABS} \quad (5.1.1)$$

donde  $\rho_{PC}$  y  $\rho_{ABS}$  son las densidades del PC y ABS respectivamente y  $\varpi_{PC}$  y  $\varpi_{ABS}$  son las fracciones en peso nominales de PC y ABS añadidas a la mezcla, respectivamente.

Puede observarse que la diferencia entre los valores estimados y los determinados experimentalmente no supera al 0,9 %.

##### 5.1.2.- COMPOSICIÓN VOLUMÉTRICA DE LAS MEZCLAS

La mayoría de los modelos de comportamiento mecánico de sistemas reforzados consideran que las propiedades varían en proporción a la composición volumétrica de sus constituyentes. Es por esto que para una interpretación apropiada de resultados se hace

necesario el conocimiento de la fracción volumétrica del componente minoritario, ABS en este caso.

Empleando las ecuaciones 4.2.2 y 4.2.3 se determinaron las fracciones volumétricas *estimada* ( $v'_{ABS}$ ) y *medida* ( $v_{ABS}$ ), respectivamente, de cada uno de los constituyentes en la mezcla. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.1.2.

**Tabla 5.1.1.-** Densidad estimada ( $\rho'_m$ ) y medida ( $\rho_m$ ) a 23 °C de las composiciones de mezcla PC/ABS estudiadas.

Material	Densidad estimada ( $\rho'_m$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad medida ( $\rho_m$ ) (g/cm <sup>3</sup> )
PC	1,200	1,208
PC-5	1,192	1,197
PC-10	1,184	1,190
PC-15	1,177	1,182
PC-20	1,169	1,173
PC-40	1,140	1,150
ABS	1,060	1,046

**Tabla 5.1.2.-** Fracción volumétrica estimada ( $v'_{ABS}$ ) y medida ( $v_{ABS}$ ) de segunda fase (ABS) de las distintas composiciones de mezclas PC/ABS.

Material	Fracción volumétrica estimada ( $v'_{ABS}$ )* (% de ABS)	Fracción volumétrica medida ( $v_{ABS}$ ) (% de ABS)
PC-5	5,72	6,79
PC-10	11,4	11,1
PC-15	17,0	16,1
PC-20	22,4	21,6
PC-40	44,0	35,8

(\*) Los valores empleados de  $\rho_{PC}$  y  $\rho_{ABS}$  fueron los obtenidos experimentalmente (Tabla 5.5.1).

En la determinación de  $v'_{ABS}$  mediante la ecuación 4.2.2 se está considerando la fracción en peso nominal añadida, lo cual no necesariamente refleja la composición en peso real del sistema una vez inyectado, pudiendo sobrestimar la fracción volumétrica de segunda fase que en realidad está presente.

En cambio, en la ecuación 4.2.3 se están considerando valores de densidad una vez concluido el proceso de mezclado y transformación, ofreciendo una descripción más próxima a la realidad del sistema en estudio. A efectos de correlacionar las propiedades determinadas en lo sucesivo con la composición de la mezcla, se tomará como base los valores obtenidos según esta ecuación.

### 5.1.3.- ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

Como ha sido expuesto, se emplearon dos métodos de preparación de muestras: prensado de películas traslúcidas y sinterización de pastillas de KBr. Tras una inspección visual de los dos grupos de espectros obtenidos no se reportaron diferencias apreciables, por lo que las asignaciones de señales características efectuadas a lo largo de este estudio corresponden, indistintamente, a los dos grupos de espectros.

Analizando detenidamente los espectros de los materiales de partida (figura 5.1.2) se aprecia una serie de señales no comunes en estos sistemas cuyas posiciones y asignaciones se presentan en las tablas 5.1.3 y 5.1.4.

Para el caso del PC la existencia de una señal de intensidad baja pero bien definida a  $3535\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la tensión del grupo hidróxi fenólico, junto con la que aparece a  $2233\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la tensión del enlace del tipo  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}=\text{N}$  o  $\text{R}-\text{CH}=\text{N}^+=\text{N}^-$  (Tabla 5.1.3) [104] nos indica la existencia de un aditivo anti UVA del tipo BENZOTRIAZOL (figura 5.1.1), de uso frecuente en la fotoestabilización de polímeros, cumpliendo una función preventiva absorbiendo las longitudes de onda en la región UVA dañina para este material.

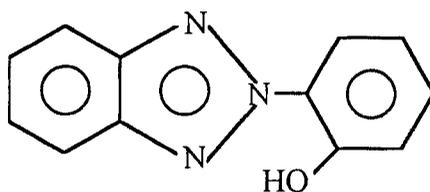


Figura 5.1.1.- Estructura típica de un BENZOTRIAZOL empleado como aditivo anti UVA.

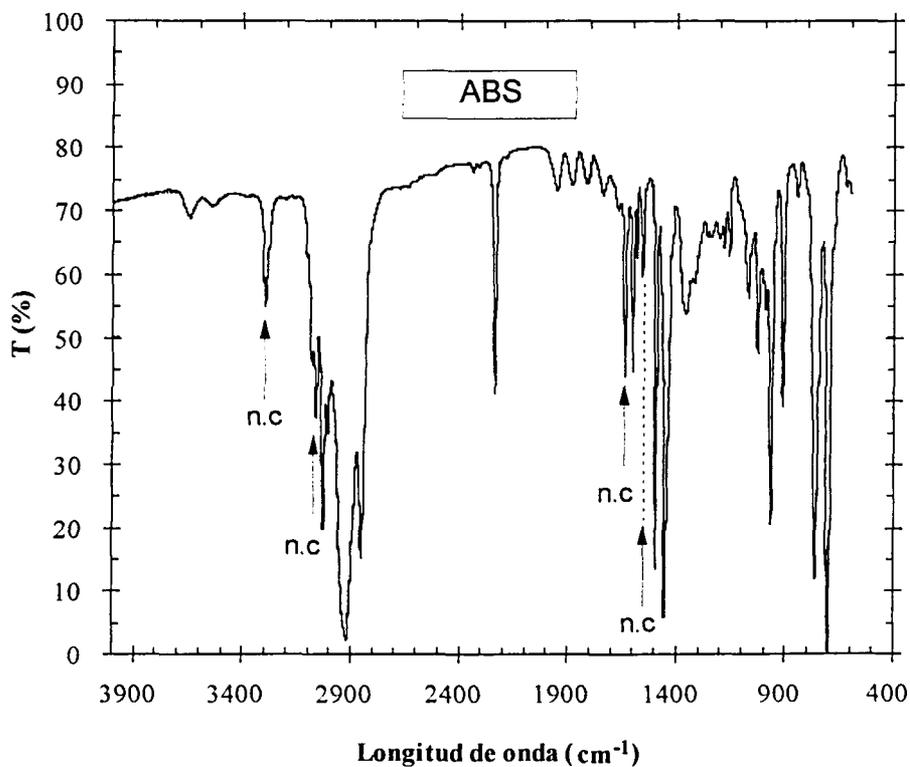
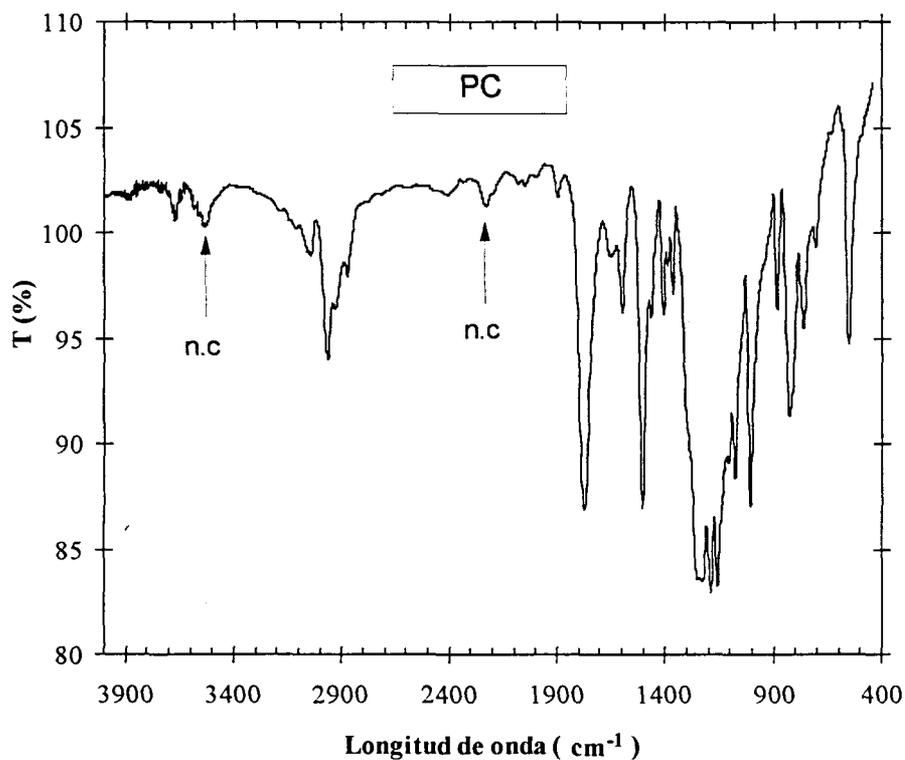


Figura 5.1.2.- Espectros FTIR de los materiales de partida. Las flechas indican las señales no características (n.c).

Tabla 5.1.3.- Asignación de las señales relevantes del espectro IR del PC [128].

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Observaciones
2140-1870	Sobretono de $\delta$ -CH (flexión fuera del plano) del anillo aromático.	Señal característica. Anillo bisustituido.
1770	$\nu$ -C=O (tensión). Éster aromático.	Señal característica.
1600 y 1505	$\delta$ -C-C (flexión en el plano) Núcleo aromático.	Señales características.
1228	$\nu$ .C-O (tensión antisimétrica) Unido a un anillo aromático.	Señal característica.
827	$\delta$ -CH (flexión fuera del plano) Anillo aromático bisustituido.	Señal característica Sustituyentes en "para".
3535	$\nu$ -OH (tensión) del grupo fenólico	NO característica.
2233	$\nu$ -C $\equiv$ N; C=C=N; R-CH=N <sup>+</sup> =N <sup>-</sup>	NO característica

Tabla 5.1.4.- Asignación de las señales relevantes del espectro IR del ABS [128].

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Observaciones
3028	$\nu$ -C-H Anillo aromático	Señal característica.
2238	$\nu$ -C $\equiv$ N Nitrilo	Señal característica.
2010-1711	Sobretono de $\delta$ -CH (flexión fuera del plano) del anillo aromático.	Señal característica Anillo monosustituido.
966	$\delta$ -CH (flexión fuera del plano) Doble enlace.	Señal característica. Sustituyentes en "trans".
760 y 700	$\delta$ -CH (flexión fuera del plano) Aromático monosustituido.	Señales características.
1600 y 1500	$\delta$ -CH (flexión en el plano) Núcleo aromático.	Señales características.
3540	$\nu$ -OH (tensión) del grupo fenólico	NO característica.
3299 y 3060	$\nu$ -NH de Amina o Amida secundaria)	Señal NO característica.
1639	$\nu$ -C=O (tensión) Amida	Señal NO característica. Banda I de Amida
1556	$\delta$ -CH y $\nu$ -NH	Señal NO característica. Banda II de Amida.

Las señales que aparecen a 3299, 1639 y 1557  $\text{cm}^{-1}$  en el ABS, asociadas a estructuras amídica (Tabla 5.1.4), nos hace pensar en la presencia de una Amida de ácido graso u oleoamida, cera amídica empleada como lubricante interno mejorando la procesabilidad del sistema, además de conferir propiedades antiestáticas.

Al igual que en el PC, aparece una señal alrededor de 3540  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a una estructura fenólica, posiblemente un antioxidante, necesario para la estabilización de este material como consecuencia de la existencia de insaturaciones.

A partir de la absorbancia de las señales a 2238, 1600 y 970  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al grupo nitrilo del Acrilonitrilo (AN), anillo aromático del bloque estirénico (St) e insaturación del bloque butadiénico (But) respectivamente, del ABS empleado en nuestras mezclas, se determinó la composición del ABS aplicando la Ley de Beer-Lambert siguiendo la metodología descrita en el apartado 4.2.2.

Para la determinación de los factores de proporcionalidad ( $k_{\text{AN/St}}$  y  $k_{\text{But/St}}$ ) de la ecuación 4.2.6, se tomaron como referencia dos grupos de espectros IR reportados en la literatura, esto con la finalidad de comprobar la fiabilidad del método empleado.

El primer grupo lo constituyeron 2 espectros de copolímeros afines a nuestro sistema: *Estireno-Acrilonitrilo* (SAN), con un 70 % en peso de *Estireno* (St) y *Estireno-Butadieno-Estireno* (SBS) con una proporción del 15 % en peso de *Butadieno* (But). El segundo lo constituyó un espectro de un ABS con un 65 % en peso de *Estireno* y un 10 % en peso de *Butadieno*. Las tablas 5.1.5 y 5.1.6 recogen los resultados obtenidos en cada etapa del cálculo.

**Tabla 5.1.5.-** Relación de absorbancias ( $A_{\lambda_i}/A_{\lambda_{ref}}$ ) de las señales características seleccionadas y factor de proporcionalidad (ecuación 4.2.6) ( $K_{i/ref}$ ) obtenidos a partir espectros reportados en la literatura.

Sistema	Composición AN/But/St	$\frac{A_{AN}}{A_{St}}$	$\frac{A_{But}}{A_{St}}$	$k_{\text{AN/St}}$	$k_{\text{But/St}}$
SAN	30/--/70	0,9257	-----	2,1599	-----
SBS	--/85/15	-----	1,1938	-----	6,7695
ABS	25/10/65	0,9620	1,4221	2,2330	9,2436

**Tabla 5.1.6.-** Composición del ABS empleado determinado a partir de las muestras patrón. AN: Acrilonitrilo, But: Butadieno, St: Estireno.

Bloque	Composición (% en peso)		
	A partir de los espectros de SAN y SBS*	A partir del espectro de ABS*	Promedio
AN	24,9 ± 0,6	24,8 ± 0,6	24,9 ± 0,6
But	6,2 ± 0,6	5,0 ± 0,5	5,6 ± 0,6
St	68,9 ± 0,6	70,2 ± 0,6	69,6 ± 0,6

\* Valores promedio de las determinaciones de cada grupo de espectros.

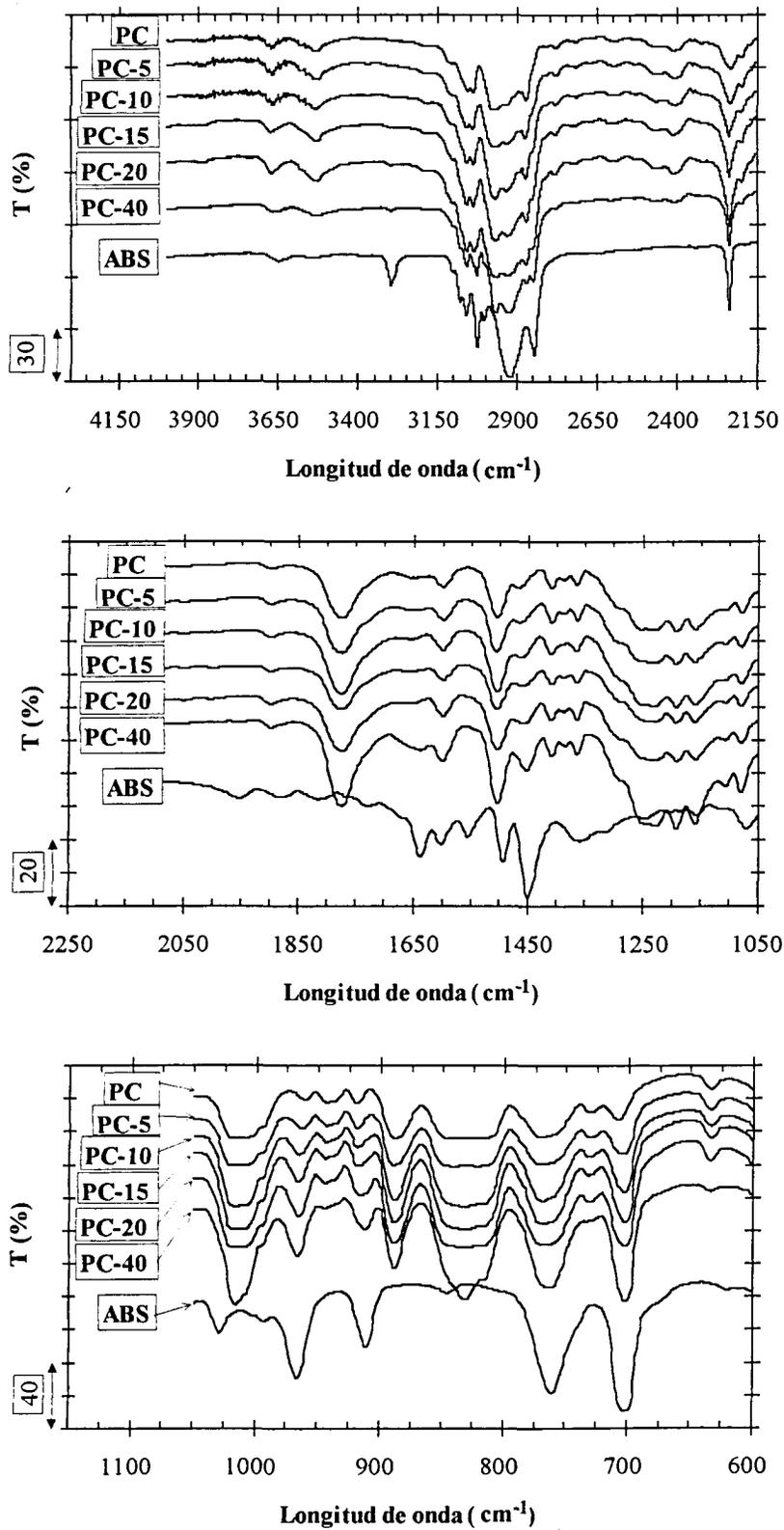
Los valores obtenidos reportan una dispersión menor al 10 % en general, sin embargo para el caso del bloque de butadieno encontramos una dispersión superior, como consecuencia de la menor proporción de este componente lo que magnifica la influencia de los posibles errores experimentales inherentes al método.

La figura 5.1.3. muestra de forma comparativa los espectros FTIR obtenidos para cada una de las composiciones de mezcla, así como los de los materiales de partida. Como puede apreciarse, las mezclas muestran las señales características de cada uno de los materiales de partida sin desplazamientos o modificaciones apreciables en el ancho de la señal que indiquen una interacción interatómica fuerte, lo que sugiere una inmiscibilidad del sistema a esta escala de análisis [3].

#### 5.1.4.- ANÁLISIS CALORIMÉTRICO

En sistemas poliméricos, la *Temperatura de Transición Vítrea* ( $T_g$ ) está asociada a movimientos cooperativos de segmentos de cadenas correspondiendo entre 50 y 100 átomos de carbono de la cadena principal, lo que equivaldría a dominios con diámetro entre 2 y 10 nm [129].

El uso de las variaciones de la  $T_g$  en el estudio de la miscibilidad de sistemas poliméricos está basado en la premisa de que el registro de una sola  $T_g$  indicaría miscibilidad total de la mezcla. Sin embargo una interpretación correcta sería que el tamaño de dominio estaría entre 2 y 15 nm de diámetro, por lo que hay que reconocer que una sola señal de  $T_g$  no es una medida de miscibilidad sino del estado de dispersión del medio [22].



*Figura 5.1.3.- Espectros FTIR de las composiciones de mezclas preparadas, obtenidos por film*

Es importante acotar que en sistemas químicamente inmiscibles con un contenido menor al 10 o 20 % en volumen de la segunda fase es difícil registrar dos señales bien diferenciadas de Tg si la diferencia entre las Tg de los componentes puros es menor a 20 grados, tomándose este valor como factor limitante para un estudio aceptable de la miscibilidad del sistema. Este requerimiento es cumplido en nuestros sistemas, donde la diferencia entre las Tg de los materiales puros de partida es superior a 40 °C.

Los materiales de partida mostraron las señales características de sus respectivas Tg, tal y como se aprecia en la figura 5.1.4. En el caso del ABS, esta transición correspondería a la de la fase SAN del terpolímero. La señal correspondiente a la fase de butadieno con los injertos SAN estaría ubicada alrededor de los -40 °C, fuera del rango de análisis en nuestro estudio, y que dada su proporción es bastante difícil observar mediante esta técnica.

Otro aspecto a resaltar es la transición endotérmica de fusión que presenta el termograma del ABS sin inyectar, con una temperatura pico de 137,3 °C y una entalpía aparente de fusión de 0,070 J/g. Dicha señal puede atribuirse a la fusión de la posible *Oleoamida* empleada como ayudante de proceso (lubricante externo). Sustancia que tiende a desaparecer o disminuir su proporción durante el procesamiento, tal y como se puede apreciar en el termograma obtenido a partir de la pieza inyectada.

Los termogramas obtenidos para las diferentes mezclas, reportados en forma comparativa en la figura 5.1.4, muestran dos señales características de Tg cercanas a las registradas por cada componente sin mezclar: 144 °C en el PC y 100 °C para la fase SAN en el ABS.

Adicionalmente, en la misma figura, se han incluido los termogramas calculados al sumar las señales de cada material de partida en la proporción nominal en peso correspondiente a cada mezcla tal que la masa total de la supuesta muestra fuese comparable a la empleada en la determinación experimental. Estos representarían la situación en la que las posibles interacciones existentes entre las fases fueran nulas.

La ubicación de cada una de estas señales es dependiente de la composición del sistema tal y como se observa en la Tabla 5.1.7 y en la figura 5.1.5. Los desplazamientos observados no son un efecto aparente, ya que al comparar los termogramas obtenidos con los calculados -considerados como sistemas de referencia- las modificaciones son evidentes. Esto pone de manifiesto la presencia de por lo menos dos fases conjugadas cuyas propiedades calorimétricas varían con la composición de la mezcla.

Según se puede apreciar en la figura 5.1.5, la Tg de la fase rica en PC parece ser más sensible a la existencia de ABS en el medio, que el caso contrario, lo que sugiere que el terpolímero tiene mayor efecto sobre el PC que el PC sobre el ABS.

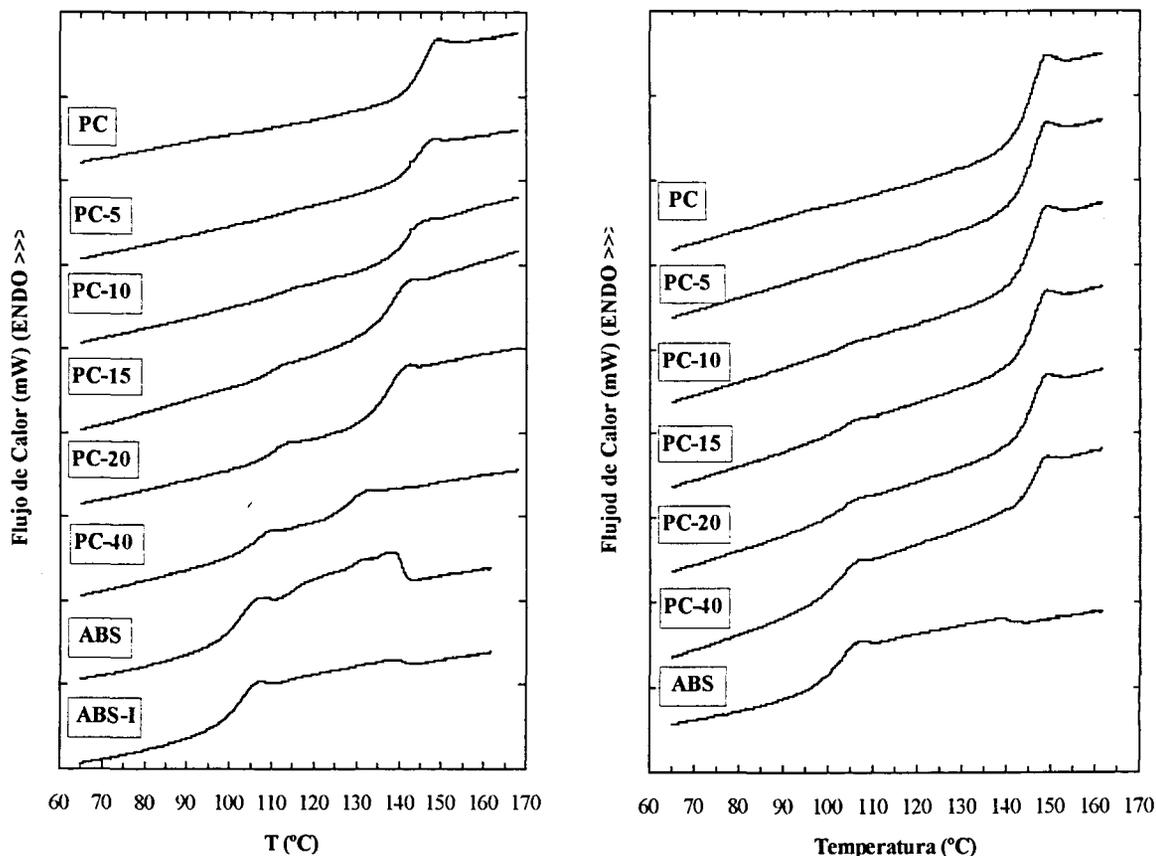


Figura 5.1.4.- Termogramas obtenidos por DSC de las diferentes composiciones de mezcla y de los materiales de partida.

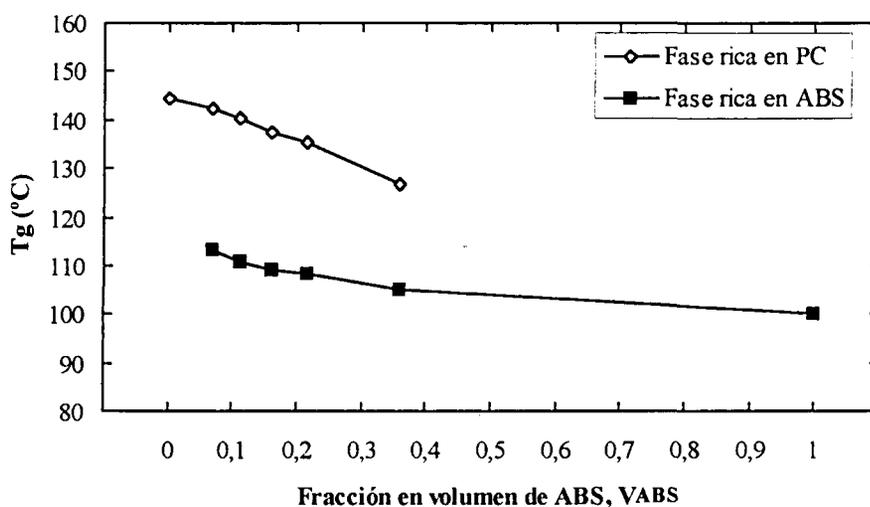


Figura 5.1.5.- Variación de la Tg de cada una de las fases en función de la composición de la mezcla.

**Tabla 5.1.7.-** Propiedades calorimétricas obtenidas a partir de los termogramas DSC obtenidos a 10 °C/min. Los valores entre paréntesis indican la desviación estándar obtenida al promediar 5 determinaciones.

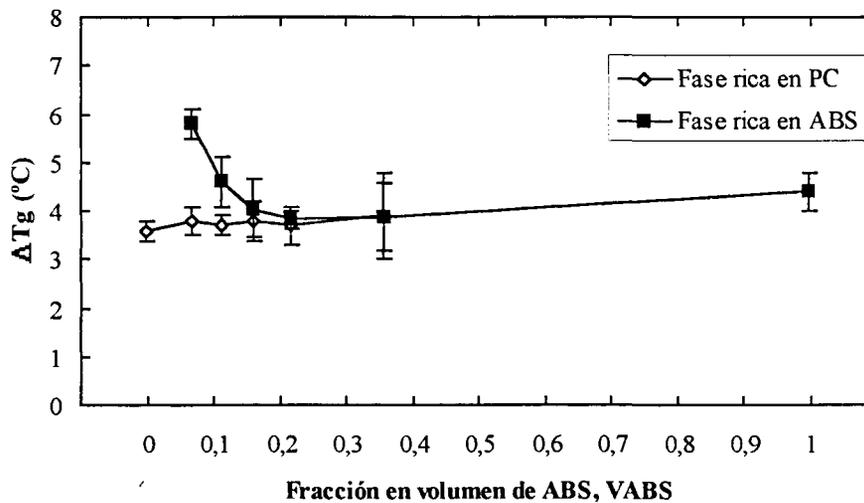
Sistema	Tg' <sub>m</sub> (°C)	Tg'' <sub>m</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> ' (J/g.°C)	ΔC <sub>p</sub> '' (J/g.°C)	*ΔTg' (°C)	*ΔTg'' (°C)	Fase 1 (% en peso)	Fase 2 (% en peso)
PC	144,3 (0,4)	----	0,2778 (0,025)	----	3,6 (0,2)	----	----	----
PC-5	142,3 (0,4)	113,2 (0,4)	0,2608 (0,018)	0,0127 (0,001)	3,8 (0,3)	5,8 (0,3)	95,3 (0,4)	4,7 (0,4)
PC-10	140,4 (0,3)	110,9 (0,5)	0,2625 (0,0079)	0,0223 (0,0021)	3,7 (0,2)	4,6 (0,5)	91,2 (0,6)	7,8 (0,5)
PC-15	137,5 (0,6)	109,3 (0,3)	0,2432 (0,003)	0,0401 (0,0040)	3,8 (1,4)	4,0 (0,6)	85,8 (0,1)	14,2 (0,1)
PC-20	135,5 (0,4)	108,4 (0,3)	0,2035 (0,0058)	0,0493 (0,0043)	3,7 (0,4)	3,8 (0,2)	80,5 (0,9)	19,5 (0,9)
PC-40	127,0 (0,1)	105,0 (0,7)	0,1629 (0,0246)	0,0878 (0,0121)	3,9 (0,9)	3,9 (0,7)	64,9 (0,1)	35,1 (0,1)
ABS	----	100,0 (0,5)	----	0,2840 (0,0042)	----	9,9 (0,4)	----	----

\* obtenidos según el procedimiento descrito en el apartado 4.2.3

Este efecto igualmente se observa en la tendencia de la variación del ancho de la transición térmica en cada fase ( $\Delta Tg$ ) (figura 5.1.6). Para la fase rica en ABS se observa una disminución bastante marcada en  $\Delta Tg$  a medida que el contenido de PC es mayor. En cambio las variaciones en el dominio de PC parecen ser ligeras.

Ambos efectos - variación de la Tg y la variación en el ancho de la transición del ABS - pueden ser consecuencia de un mezclado óptimo en la intercara. El hecho de entrar en contacto una fase de mayor rigidez (PC) con otra de mayor flexibilidad (ABS), ofrecería un efecto "antiplastificante" en el componente más flexible aumentando su Tg.

Si se considera que la manifestación de la transición vítrea es en sí una distribución de tiempos de relajaciones moleculares producido, en este caso, por un aumento programado de la temperatura, es de esperarse que aquellos segmentos de cadena que originalmente presentaban los menores tiempo de relajación, es decir los que iniciaban su movimiento a



**Figura 5.1.6.-** Variación del ancho de la señal de Tg de cada fase con la composición de la mezcla.

menores temperaturas (por lo general los mas cortos), sufran un retardo por este efecto rigidizante. Este retardo será más efectivo a medida que la longitud del segmento de cadena sea menor.

El posible efecto plastificante que podría presentarse en la fase rica en PC por acción del ABS parece ser muy débil, quizás como consecuencia de menor tamaño de dominio que presenta la fase dispersa, el cual no es suficiente para generar modificaciones substanciales en la relajación de las cadenas de la fase PC.

Es sabido que las propiedades calorimétricas en estos sistemas dependen de la relación entre el volumen de la *interfase* y el volumen de la *fase*, por lo que la existencia de una interfase afectará en mayor escala a una señal de Tg de la fase minoritaria que a la de fase mayoritaria. Por tanto, la determinación de un valor preciso del calor específico ( $\Delta C_p$ ) de las transiciones de la fase minoritario presenta un error relativo elevado, dada la incertidumbre que se presenta en su determinación, pudiendo variar de muestra a muestra para una misma composición.

Al inconveniente anterior habría que añadir que para la determinación de  $\Delta C_p$  el análisis requiere de un trabajo experimental bastante tedioso, que escapa de los objetivos de la presente tesis.

No obstante, los valores de  $\Delta C_p$  determinados, a pesar de no ser precisos, tienen cierta utilidad ya que nos brinda información de la proporción en peso en que se encuentra cada fase. Puede observarse que respecto al valor obtenido de fracción volumétrica por medidas de densidad (Tabla 5.1.2), la fracción de ABS obtenida a partir las determinaciones calorimétricas se ubican por debajo de las densitométricas, lo que podría atribuirse al “intermezclado” de las fases.

*Kolarik et al.* [22], en base al modelo semiempírico de *Fox* [130] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{p-1}}{T_{g_1}} + \frac{w_{p-2}}{T_{g_2}} \quad (5.1.2)$$

donde  $w_p$  representa la fracción en peso de la fase 1 y/o 2, estimaron la composición aparente de las fases conjugadas en sistemas parcialmente miscibles de acuerdo a las siguientes relaciones matemáticas:

$$w'_2 = v'_2 \rho_2 = \frac{T_{g_2}(T_{g_1} - T_g)}{T_g(T_{g_1} - T_{g_2})} \quad (5.1.3a) \quad w''_1 = v''_1 \rho_1 = \frac{T_{g_1}(T'_g - T_{g_2})}{T''_g(T_{g_1} - T_{g_2})} \quad (5.1.3b)$$

en nuestro caso la fase 1 correspondería al PC y la 2 al ABS. Los parámetros con ' se refieren a la fase conjugada rica en PC y la " a la conjugada rica en ABS. Los resultados obtenidos en nuestros sistemas se presentan en la Tabla 5.1.8.

La eficiencia de intervención de un componente en la fase conjugada se ha estimado a partir de las ecuaciones 5.1.4, considerando la proporción en peso de fase conjugada ( $w'$  y/o  $w''$ ) que compone el sistema determinada a partir de la relación de calores específicos (Tabla 5.1.7).

$$e_{PC} = \frac{w''_{PC}}{w_{PC}} \quad (5.1.4a) \quad y \quad e_{ABS} = \frac{w'_{ABS}}{w_{ABS}} \quad (5.1.4b)$$

A la vista de los resultados, la solubilidad aparente del ABS en la fase conjugada rica en PC aumenta con la disminución del contenido de este último en la mezcla y en general es siempre mayor que la solubilidad del PC en la fase conjugada rica en ABS, resultados que concuerdan con el mayor efecto que presenta la adición de ABS sobre el desplazamiento de la  $T_g$  del PC.

**Tabla 5.1.8.-** Composición aparente de las fases conjugadas y efectividad de participación ( $\epsilon$ ) de los componentes en cada fase según las ecuaciones 4.1.3.

Sistema	$w'_{ABS}$	$w''_{PC}$	$v'_{ABS}$	$v''_{PC}$	$\epsilon_{ABS} (\%)$	$\epsilon_{PC} (\%)$
PC-5	0,0399	0,3220	0,0461	0,2789	76,0	1,59
PC-10	0,0788	0,2667	0,0910	0,2309	72,7	2,31
PC-15	0,1388	0,2300	0,1603	0,1992	79,4	3,84
PC-20	0,1820	0,2076	0,2100	0,1780	73,3	5,06
PC-40	0,3652	0,1248	0,4218	0,1081	59,3	7,30

#### **5.1.5.- TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO VICAT Y DE DISTORSIÓN BAJO CARGA (HDT).**

Las condiciones mecánicas impuestas en ambas determinaciones difieren en cuanto a grado de severidad, siendo en mayor grado las de la determinación VICAT. En este caso se mide un reblandecimiento brusco, que en el caso de sistemas amorfos vendría determinado por el aumento de volumen libre producto del movimiento segmental de cadenas.

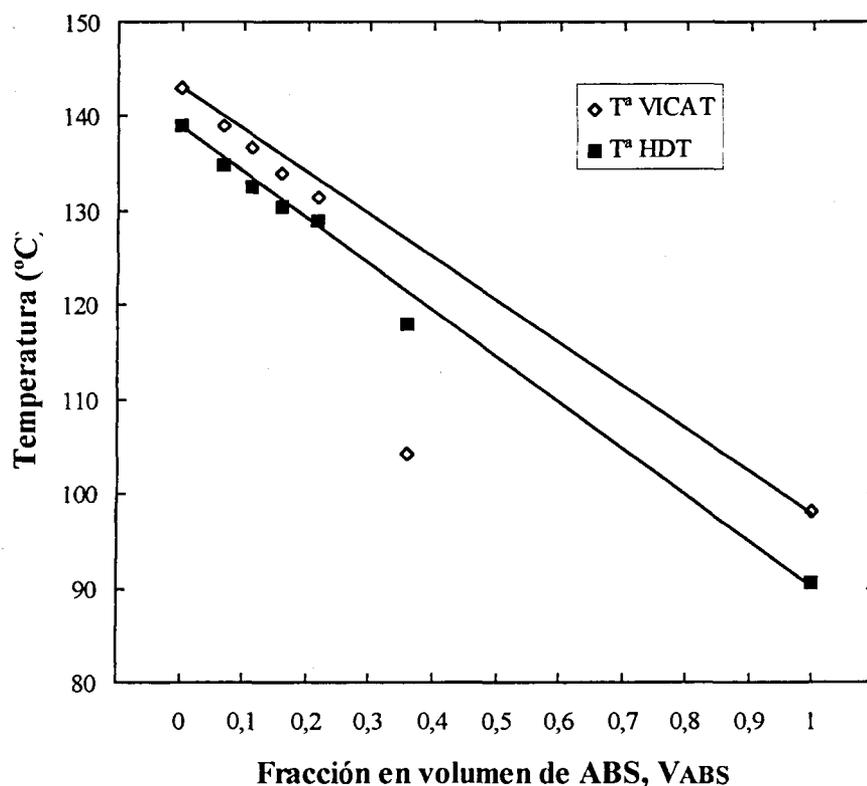
Para el caso de la temperatura HDT, la deformación no requiere ser brusca por lo que los valores suelen ser ligeramente inferiores a los reportados en VICAT.

Según los resultados obtenidos, reportados en la Tabla 5.1.10, se presenta una disminución de ambos parámetros a medida que la proporción de ABS aumenta, situación que cabe esperar ya que la presencia de partículas con menor rigidez tienden a aumentar la deformabilidad del sistema.

La mayor dificultad en lograr un valor preciso de estos parámetros se observó en la composición con un 40 % de ABS, lo cual puede ser producto de un estado morfológico no uniforme y coalescente del sistema que produce una adhesión deficiente. No obstante el error relativo porcentual se mantiene por debajo de un 7 %, bastante aceptable para este parámetro.

**Tabla 5.1.10.-** Temperatura de indentación VICAT y de distorsión bajo carga (HDT) de las diferentes composiciones de mezclas PC/ABS.

Sistema	VICAT (°C)	HDT (°C)
PC	143,0 ± 0,1	139,0 ± 0,1
PC-5	139,0 ± 0,1	134,8 ± 0,2
PC-10	136,8 ± 0,2	132,5 ± 0,1
PC-15	134,0 ± 0,1	130,3 ± 0,6
PC-20	131,5 ± 0,1	129,0 ± 0,5
PC-40	104,2 ± 0,3	118,0 ± 0,8
ABS	98,2 ± 0,2	90,5 ± 0,5



**Figura 5.1.7.-** Variación de la Tª VICAT y HDT con el contenido de ABS.

En la figura 5.1.7 se muestra la variación de los parámetros determinados en función de la composición de la mezcla. Aparentemente ambos parámetros pueden ser descritos por una simple ley aditiva de mezcla, desviándose en el caso de la VICAT para un 40 % en peso de ABS. Esto nos permitiría decir, asumiendo un cambio drástico en cuanto a homogeneidad morfológica para esta composición, que este parámetro es mucho más sensible al estado de dispersión del sistema, como consecuencia, quizás, del sistema de sollicitación que se emplea (indentación).

### 5.1.6.- RESUMEN

De los resultados presentados y discutidos, los que ofrecen mayor información en cuanto a las características fisico-químicas de las mezclas PC/ABS son los obtenidos a partir de la Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La aparición de dos señales de  $T_g$  y la dependencia de las características de estas (posición y ancho) con la composición del sistema indica cierta miscibilidad parcial entre los componentes además de la existencia de por lo menos dos fases “conjugadas”: una rica en PC y otra en SAN.

En principio, debido a las fracciones de SAN injertados a los dominios elastoméricos del ABS, se esperaría que estos se ubicaran en la fase rica en SAN, no obstante, hay que considerar que esta ubicación preferencial vendría determinada por el grado de injertación alcanzado durante su preparación, situación que desconocemos además de la composición del SAN injertado.

La existencia de las fases conjugadas y su aparente interacción puede ser justificada considerando la diferencia de los parámetros de solubilidad entre los constituyentes de la mezcla. De acuerdo con la teoría de *Kozlowski y Skowronski* [131], una especie será soluble en otra si la diferencia entre sus parámetros de solubilidad ( $\delta_s$ ) no es superior a 2.

Si bien se realizó una determinación cuantitativa mediante FTIR, la forma en que se llevó a cabo sólo nos permitió determinar la proporción global de cada una de las especies en el terpolímero. Existe una metodología, reportada por *Moore, Moyer y Frazer* [132], que permite determinar la proporción de SAN injertada y la ocluida, así como su composición basado en la disolución selectiva en acetona, pesado de residuo y análisis espectrofotométrico, sin embargo no fue realizado en el presente estudio ya que no era uno de los objetivos primordiales.

Suponiendo que tanto la composición de SAN libre como la del injertado se mantengan similares y sea de una relación Estireno:Acrilonitrilo de 76:24, según el resultado obtenido por FTIR y que se reporta como óptima para una interacción aceptable entre los

componentes de la mezcla [22], se pueden extrapolar los parámetros de solubilidad de las diferentes fases a partir de los valores reportados en la literatura para cada uno de los bloques involucrados.

Según se aprecia en la Tabla 5.1.9, tanto la fase SAN libre como la fase Butadieno con injertos presentarían la misma posibilidad de solubilizarse en el PC, ubicándose de forma preferente, por lo menos la fase de Butadieno-injertos, en la fase SAN dada la similitud de sus parámetros de solubilidad.

**Tabla 5.1.9.-** Parámetro de solubilidad ( $\delta_s$ ) de los sistemas involucrados en las mezclas en estudio.

Sistema	$\delta_s$ (MPa) <sup>1/2</sup>	Sistema	$\delta_s$ (MPa) <sup>1/2</sup>
PAN	28,7	ABS global	21,1
PB	17,1	SAN (76:24)	21,1
PS	18,7	PC	19,4

Esto nos permitiría decir que, para el rango de composiciones de mezcla preparadas, el sistema se compone de:

1. una fase, mayoritaria, rica en PC con cierta proporción de SAN libre.
2. una fase rica en SAN que preferencialmente contendría a los dominios elastoméricos del terpolímero y en forma minoritaria algo de PC.

Dependiendo del grado de cizallamiento que se presente, sería posible encontrar una tercera fase producto de la ruptura de dominios aglomerados de ABS en los que más de una partícula de butadieno, libre o injertado, se encontrara. En este caso, la interacción entre el PB libre y el PC sería pobre debido a la diferencia superior a 2 en los parámetros de solubilidad. Desafortunadamente no disponemos de las evidencias calorimétricas que podrían confirmar este hecho debido al rango de temperatura donde se efectuaron los termogramas.

Esta aparente miscibilidad parcial no concuerdan con la ausencia de posibles interacciones reportada en FTIR. Sin embargo, hay que considerar la diferencia de

*escalas de observación* que existe entre ambas técnicas, siendo la de espectroscopía a un nivel atómico y la calorimétrica del orden de segmentos de cadena entre 10 y 15 nm.

Tras el análisis cuantitativo empleado en la determinación de la posible composición de las fases conjugadas y aunado a las variaciones en cuanto al grado de modificación de la Tg de las especies, es evidente que existe una solubilidad preferente o mayor actividad físico-química del ABS comparado con el PC, lo que puede ser atribuido a la mayor proporción de grupos activos que presenta el terpolímero [133].

De acuerdo con todo lo anterior no resulta sorprendente los resultados obtenidos en los ensayos térmicos tradicionales (HDT, VICAT): una disminución paulatina de los parámetros a medida que el contenido de segunda fase aumenta y que se ubica alrededor de la Tg de la fase rica en PC de la mezcla. Este hecho indica que la sensibilidad mecánica frente a la temperatura viene determinada por las propiedades de la fase rica en PC.

## 5.2.- CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

Los datos obtenidos por Reometría dinámica han sido analizados siguiendo el modelo de *Spriggs* [111], el cual postula que la viscosidad dinámica a una frecuencia determinada ( $\eta'(\omega)$ ), será equivalente a la viscosidad aparente en corte a una velocidad de cizalla comparable ( $\eta_{ss}(\dot{\gamma})$ ), cumpliéndose las relaciones[3] :

$$\eta_{ss}(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega) \quad \Rightarrow \quad \tau(\dot{\gamma}) = \frac{G''(\omega)}{C_\gamma} \quad (5.2.1)$$

$$N_1(\dot{\gamma}) = \frac{2G'(\omega)}{C_\gamma^2} \quad (5.2.2)$$

$$C_\gamma = \frac{\omega}{\dot{\gamma}} \quad (5.2.3)$$

donde  $N_1$  la primera diferencia de tensiones normales y representa un parámetro que mide la capacidad de recuperación elástica del fundido.  $G'$  y  $G''$  los módulos de almacenamiento y de pérdida respectivamente.

Experimentalmente se ha determinado que para fluidos homogéneos monofásicos,  $C_\gamma \approx 1$ . En el caso del ABS, *Han y Yang* [134] obtuvieron un valor de  $C_\gamma \approx 1,6$ , con una proporción de *Butadieno* en el terpolímero superior al 15 % en peso, valor por encima del cual una comparación directa entre los valores en corte continuo y dinámico pierde validez [135]. En nuestro caso hemos supuesto, que al tener una proporción menor al 10 % en peso de fase elastomérica, el parámetro  $C_\gamma$  puede ser aproximado a la unidad.

### 5.2.1.- MATERIALES DE PARTIDA

En la figura 5.2.1 se presenta las curvas reológicas obtenidas para los materiales de partida a las temperaturas señaladas. Como se observa estamos en presencia de dos materiales con comportamientos reológicos bastante diferentes.

Por un lado el PC presenta un comportamiento prácticamente Newtoniano, es decir poca variación de la viscosidad dinámica ( $\eta'$ ) en el rango de frecuencias estudiado, presentando un descenso brusco una vez pasado cierta frecuencia límite.

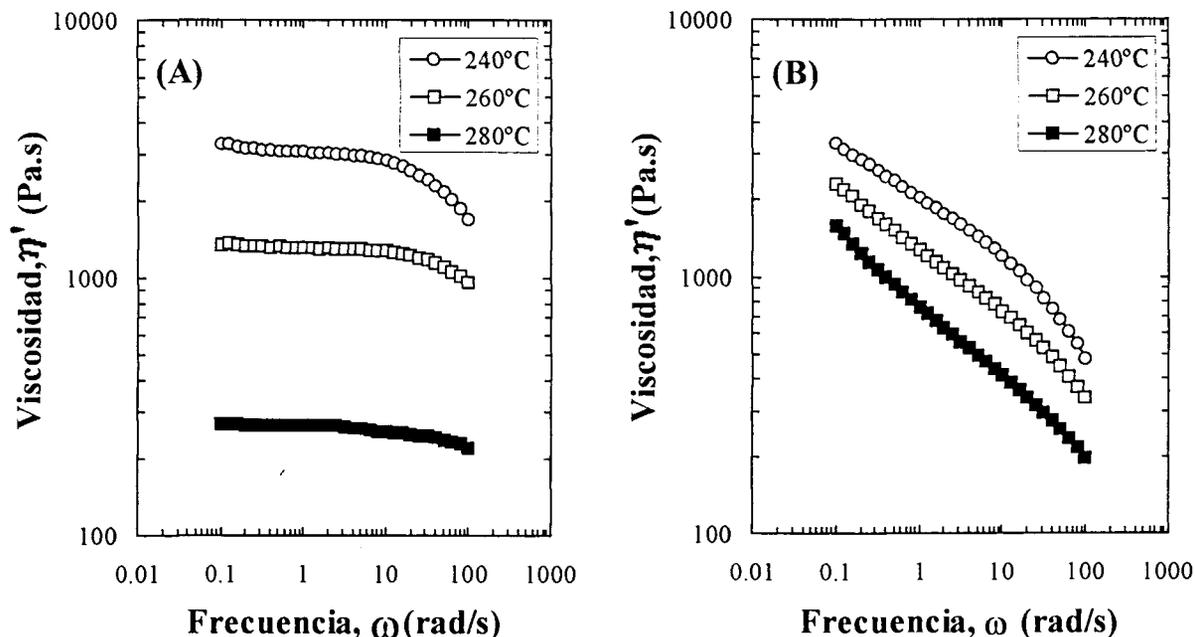
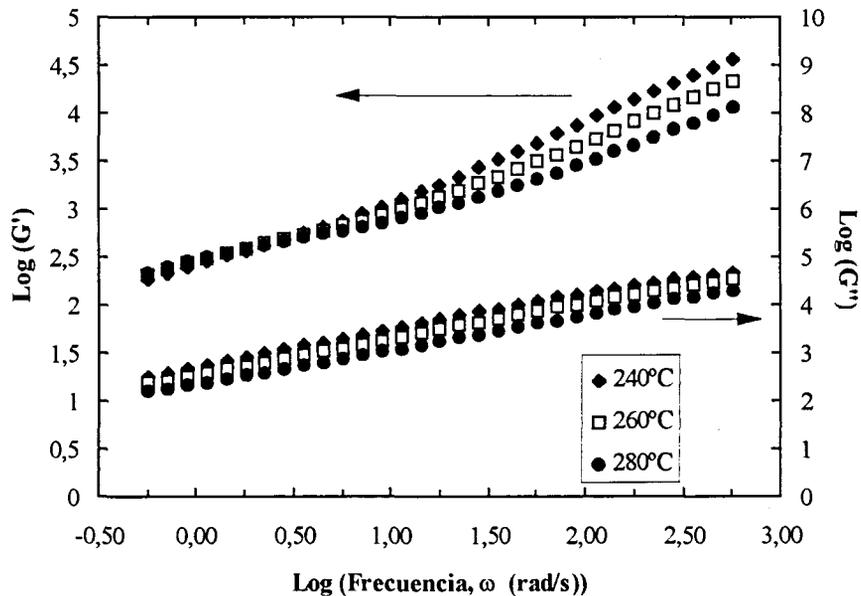


Figura 5.2.1.- Curvas reológicas de los materiales de partida. (A) PC y (B) ABS.

En cuanto al ABS se observa una alta pseudoplasticidad - disminución de la viscosidad con la velocidad de cizalla- desde bajos niveles de frecuencia, aunque menos acusado que el del PC frecuencias altas. Presenta una curva bastante características, compuestas por 2 regiones con pendientes diferentes (figura 5.2.1b), similar a sistemas cargados con partículas rígidas. En estos sistemas se observa que el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) a bajas frecuencias, es prácticamente constante y con valores próximos si no superiores al módulo de pérdida ( $G''$ ) (figura 5.2.2), por lo que se podría decir que el material presenta un comportamiento más elástico que viscoso en esta región.

Este comportamiento se atribuye a la formación de estructuras con cierto orden de largo alcance como por ejemplo aglomerados, esqueletos o redes [136], que aumentan el área efectiva de las partículas. Generalmente exhiben una tensión umbral, denominada Tensión de cedencia para el flujo, que una vez superada se inicia del flujo viscoso. En el caso del ABS el rango de extensión de este “plateau” en las curvas  $G'$  vs.  $\omega$ , dependerá del grado de injertación que exista entre el SAN y el PB [135-137].

Como se ha comentado, uno de los criterios reológicos empleados en la selección de las condiciones de mezclado se basa en la relación de viscosidades aparentes a las velocidades de cizalla comparables a aquellas en las que se efectúa el mezclado, siendo el



**Figura 5.2.2.-** Variación del módulo de almacenamiento y de pérdida del ABS a diferentes temperaturas.

más empleado y quizás el que ofrece mejores resultados el de igualdad de viscosidades, lo que garantizaría una dispersión fina y uniforme del sistema.

El rango de frecuencias empleados no cubre los valores típicos de velocidades de cizalla que se obtienen durante el proceso de inyección ( $10^4 \text{ s}^{-1}$ ), sin embargo presenta una buena aproximación de aquellas que se presentan durante el proceso de transporte y mezclado en el barril de la inyectora ( $10^2 \text{ s}^{-1}$ ), que podría ser considerada como la sección determinante del mezclado y dispersión en este equipo.

Considerando este rango de velocidades de cizalla, la temperatura escogida ( $280^\circ\text{C}$ ) garantizaría una dispersión fina del sistema aplicando el criterio de igualdad de viscosidades, según lo observado en la figura 5.2.3.

### 5.2.2.- MEZCLAS

En la figura 5.2.4 se presentan las curvas reológicas a  $280^\circ\text{C}$  en el rango de frecuencias estudiado de los diferentes sistemas de mezclas, así como la variación de la viscosidad aparente, a una velocidad de formación equivalente a  $100 \text{ s}^{-1}$ , con el contenido de copolímero en el sistema.

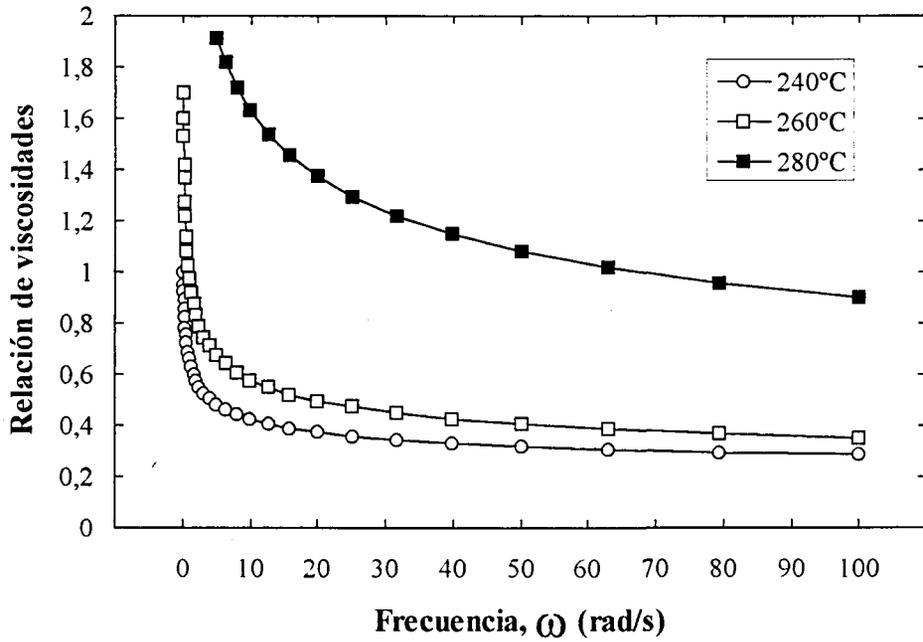


Figura 5.2.3.- Relación de viscosidades ( $\eta_{ABS} / \eta_{PC}$ ) en función de la frecuencia a las distintas temperaturas analizadas.

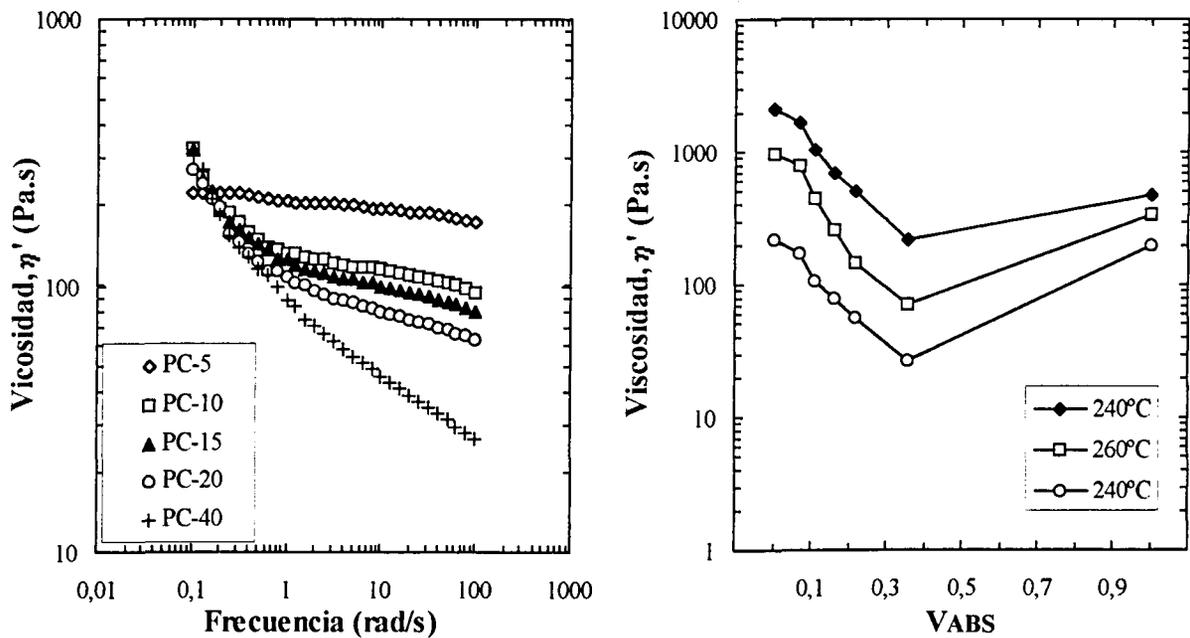


Figura 5.2.4.- Comportamiento de la viscosidad de las diferentes composiciones de mezcla. (A) en función de la frecuencia a 280°C y (B) en función de la composición a una frecuencia de 100 rad/seg.

Como puede observarse, a medida que aumenta el contenido de ABS en el sistema se presenta una disminución considerable de la viscosidad además de acentuarse el carácter de flujo de sistemas cargados con partículas rígidas propio del ABS empleado.

La disminución en  $\eta'$  ha sido atribuida a la solvatación de la estructura reticular formada por el PC. Al aumentar la velocidad de cizalla las capas "solvatadas" son separadas, resultando en una disminución en la interacción molecular y la consecuente reducción de la viscosidad aparente [138]

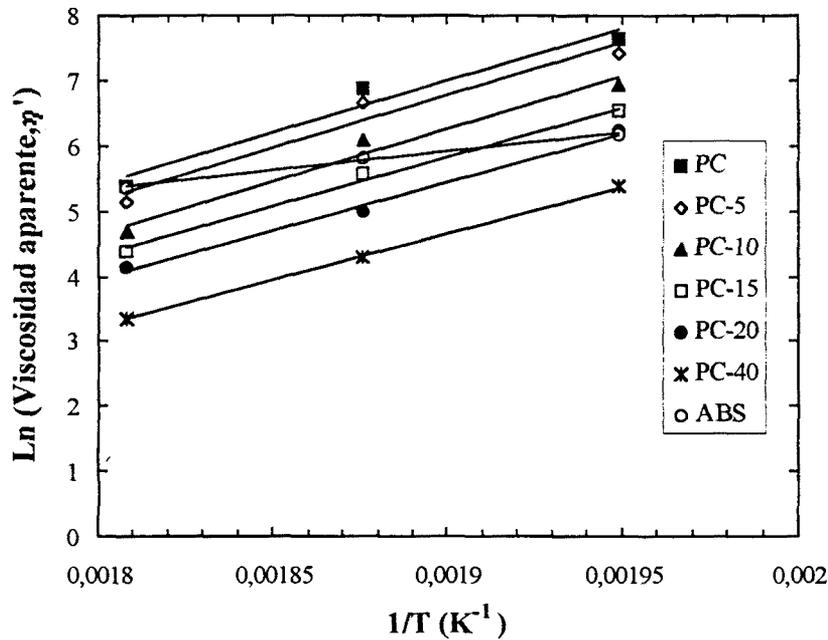
Otro aspecto que merece atención es la disminución de la *Energía de activación a velocidad de cizalla constante* ( $E_{act,\gamma}$ ) para el flujo a medida que el contenido de ABS aumenta. Este parámetro fue determinado aplicando el modelo de *Arrhenius* [115] (ecuación 5.2.4) a una frecuencia de oscilación de 100 rad/seg.

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_{act}}{RT}\right) \quad (5.2.4)$$

siendo A un factor preexponencial, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta a la cual se ha determinado la viscosidad ( $\eta$ ). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.2.1 y en la figura 5.2.5 se presenta la resolución gráfica del modelo.

**Tabla 5.2.1-** Parámetros del Modelo de Arrhenius [115] a velocidad de cizalla y a tensión de cizalla constantes.

SISTEMA	A velocidad de cizalla constante			A tensión de cizalla constante		
	$E_{act}$	$A_{\gamma} \times 10^{10}$	$r^2$	$E_{act}$	$A_{\tau} \times 10^{16}$	$r^2$
PC	31,65	0,771	0,9610	38,04	0,102	0,9699
PC-5	32,13	0,393	0,9559	39,80	2,08	0,9789
PC-10	31,93	0,283	0,9747	39,67	2,26	0,9895
PC-15	30,11	1,05	0,9938	39,21	3,24	0,9985
PC-20	29,59	1,17	0,9917	38,94	3,80	0,9961
PC-40	28,68	1,28	0,9917	38,63	5,23	0,9997
ABS	11,41	$6,71 \times 10^7$	0,9991	21,16	$4,48 \times 10^7$	0,993



**Figura 5.2.5.-** Aplicación del modelo de Arrhenius a una frecuencia de 100 rad/seg.

Para el caso de las composiciones PC y PC-5, el ajuste al modelo de Arrhenius es relativamente bajo. Esto puede ser atribuido a que el rango de validez del modelo es a partir de una temperatura 100° por encima de la transición vítrea, en ambos casos estamos en el umbral de validez, pudiendo acarrear problemas para el ajuste de las curvas.

En general la  $E_{act,\gamma}$  disminuye con el contenido de ABS, lo que indica que, independientemente de su valor,  $\eta'$  se va haciendo más sensible a las variaciones de temperatura.

Hasta el momento hemos cuantificado el efecto de la temperatura sobre la viscosidad del sistema, y de forma cualitativa se ha determinado el efecto de la velocidad de cizalla sobre este parámetro. Para obtener medida cuantitativa de la variación de  $\eta'$  con la  $\omega$ , o lo que es igual, con  $\dot{\gamma}$ , los datos experimentales deben ser ajustados a modelos matemáticos o *Ecuaciones reológicas* que permiten la estimación del comportamiento del flujo durante diferentes etapas de procesamiento, siendo quizás uno de los usos principales en los programas comerciales de simulación de llenados de moldes de inyección.

Para un ajuste adecuado se requiere la determinación de curvas reológicas ( $\eta$  vs.  $\dot{\gamma}$  ó  $\eta'$  vs.  $\omega$ ) en un amplio rango de velocidades de cizalla (frecuencia). En nuestro caso, como

hemos visto, el rango de frecuencias empleados no llega a ser comparable a las velocidades de cizalla generalmente observadas en el proceso de llenado de molde, por lo que habría de aplicarse el principio de superposición Tiempo-Temperatura para extrapolar el comportamiento reológico en el rango de parámetros de interés.

El uso de cualquiera de las ecuaciones propuestas para la estimación del factor de traslación horizontal ( $a_T$ ) en sistemas bifásicos puede fallar ya que cada uno de los componentes puede contribuir simultáneamente a la relajación del sistema. No obstante, se ha comprobado que para el ABS suele funcionar presumiblemente debido a que la  $T_g$  del Polibutadieno, por lo que esta fase actúa como una carga elástica en la matriz viscoelástica de SAN [3].

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo 4 sección 4.3, y tomando como base las curvas  $G''$  vs.  $\omega$  a 280°C, se efectuó el proceso de traslación de las curvas de forma manual, obteniéndose los valores de  $a_T$  para cada temperatura y composición de mezcla que se presentan en la Tabla 5.2.2.

**Tabla 5.2.2.-** Factor de desplazamiento horizontal ( $a_T$ ) obtenidos a partir de las curvas  $G''$  vs.  $\omega$ .

SISTEMA	$a_{240}$	$a_{260}$
PC	15	5
PC-5	17	5,6
PC-10	16,8	5
PC-15	16,2	4,2
PC-20	15,8	3,25
PC-40	15,5	3,6
ABS	4.5	2,3

A partir de estos factores se obtuvo, empleando un ajuste tipo Arrhenius, la *Energía de activación aparente a tensión de cizalla constante* ( $E_{act-\tau}$ ) para el inicio del flujo y que ha sido reportado en la Tabla 5.2.1 y que generalmente es superior a la obtenida a velocidad de cizalla constante. En este caso se ha considerado la relación que plantea el modelo de Sprigg entre  $G''$  y la tensión a cizalla  $\tau_c$  (ecuación 5.2.1), asumiendo  $C_\gamma \approx 1$ .

El modelo empleado para el ajuste de la curva reológica maestra generada ha sido el propuesto por Cross [139] (componente (A) de la ecuación 5.2.5), añadiendo un término

que considera el efecto dinámico de una tensión de cedencia [136] (componente (B) de la ecuación 5.2.5), relacionada en este caso con una  $G''_y$ , quedando una expresión de la forma :

$$\eta = \left[ \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left( \dot{\gamma} / \dot{\gamma}^* \right)^{1-n}} + \eta_\infty \right] + \left\{ \frac{G''_y \left[ 1 - \exp(-t_1 \dot{\gamma}) \right]}{\dot{\gamma}} \right\} \quad (5.2.5)$$

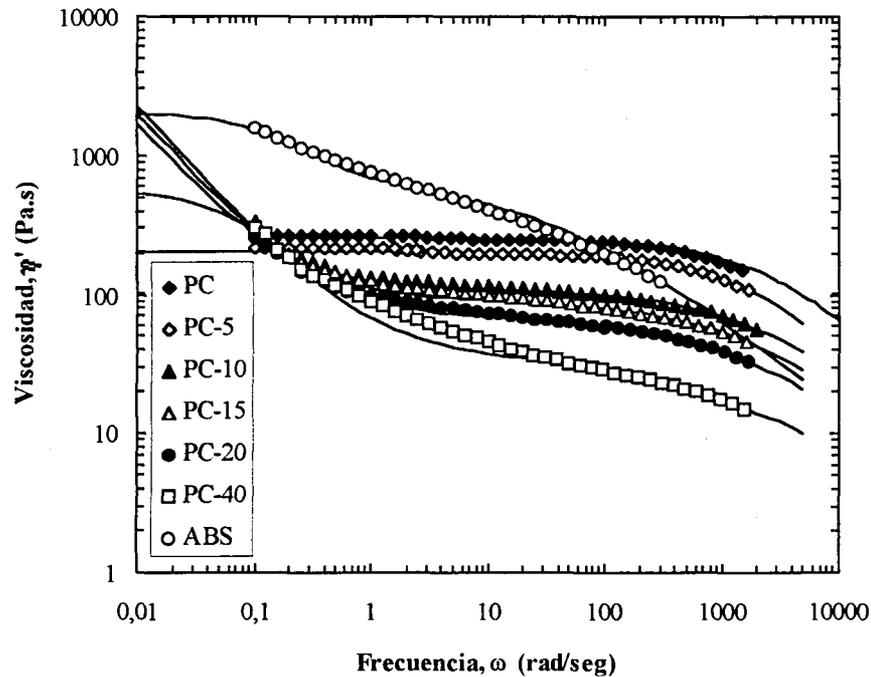
(A)
(B)

siendo  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  las viscosidades a baja y altas velocidades de cizalla respectivamente. En nuestro estudio hemos considerado  $\eta_\infty = 0$  por razones de simplificación de cálculo.  $\dot{\gamma}^*$  es el valor de  $\dot{\gamma}$  donde  $\eta = \frac{\eta_0 + \eta_\infty}{2}$ .  $n$  representa el índice de pseudoplasticidad postulado en la ley de Potencia.  $G''_y$  es el valor de  $G''$  al momento de la cedencia en el fundido, y  $t_1$  un tiempo característico de relajación de la estructura reticular, obtenido en nuestro estudio al realizar un ajuste exponencial de las curvas  $G''$  vs.  $\omega$ .

La existencia de una tensión de cedencia para el flujo a estas temperaturas, al ser un fenómeno de naturaleza viscoelástica, estará caracterizado por un tiempo de relajación característico ( $t_1$ ) como consecuencia del carácter viscoelástico que presenta. Este tiempo caracteriza la rapidez de ruptura/asociación de la estructura, por lo que a mayor valor de tensión a cedencia habrá mas oportunidad de formarse las asociaciones durante la aplicación de la cizalla con lo  $t_1$  será menor [3].

Los parámetros obtenidos del ajuste al modelo planteado (ecuación 5.2.5) se recogen en la Tabla 5.2.3. Hay que tomar en cuenta que los valores obtenidos de  $G''$  umbral para la cedencia son valores estimados, que sólo ilustran el efecto que tiene esta componente sobre el comportamiento reológico de los sistemas (figura 5.2.6). Sin embargo, las tendencias esperadas en cuanto al comportamiento del valor de cedencia se cumplen: aumento del valor con el contenido de ABS acompañado de una disminución del tiempo de relajación dinámico de las estructuras reticulares formadas.

Para el sistema PC-40 se observa cierta desviación en el ajuste, esto puede ser consecuencia de las características morfológicas que puede presentar esta composición que como ha sido reportado [18-22] es la composición umbral para que se presente una morfología coalescente y estratificada, lo cual muestra su mayor efecto en la región de bajas frecuencias de estos ensayos.



**Figura 5.2.6.-** Curvas reológicas maestras a 280°C. Las líneas representan los ajustes con el modelo de la ecuación 2.5.7.

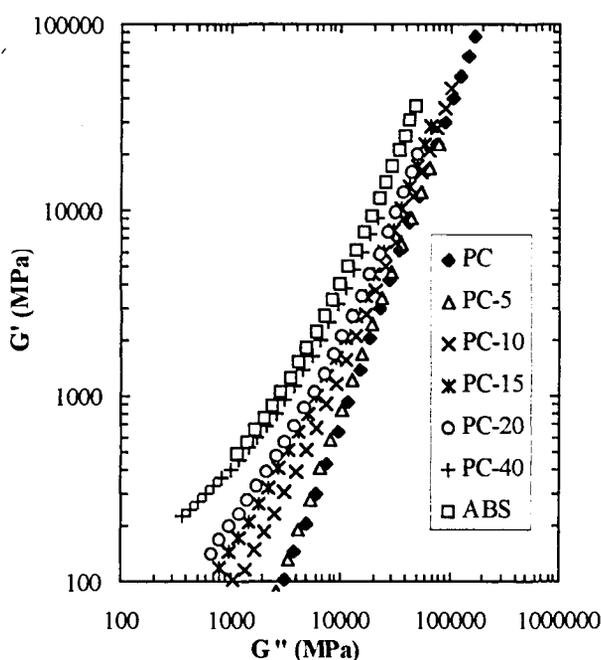
**Tabla 5.2.3.-** Parámetros de ajuste del modelo reológico planteado (ecuación 5.2.5).

SISTEMA	$\eta_0$ (Pa.s)	$\dot{\gamma}^*$ (s <sup>-1</sup> )	1-n	$G''_y$ (Pa)	$t_l$ (s)
PC	253,7	3033	0,8783	-----	-----
PC-5	202,1	2062	0,8181	-----	-----
PC-10	107,7	2295	0,7563	16,66	287,25
PC-15	88,81	1794	0,7380	20,00	277,00
PC-20	67,8	1550	0,6900	23,22	274,50
PC-40	32,39	1280	0,6332	30,00	18,00
ABS	500,1	54,08	0,6572	150	10,00

Los valores obtenidos del índice de pseudoplasticidad (n) son comparables a los reportados en los informes técnicos de las casas productoras. Por ejemplo para el ABS

NOVODUR P2MC, se reporta un valor de 0,33 y para el PC NOVAREX 7022B de 0,17. Así mismo los valores obtenidos para las diferentes composiciones de mezclas son del orden reportado en mezclas las comerciales BAYBLEND. Todo ello nos hace presumir que el análisis realizado para la obtención de las curvas reológicas maestras ha sido correcto.

Un aspecto que faltaría considerar es la elasticidad en el fundido y las posibles modificaciones que sufra con la composición de la mezcla. La figura 5.2.7 presenta la curva de  $G'$  en función de  $G''$ , conocidas como curvas Cole-Cole y que dentro del rango viscoelástico lineal son independientes de la temperatura [3].



*Figura 5.2.7.- Curvas Cole-Cole para las diferentes composiciones de mezcla.*

Este tipo de curvas han sido empleadas como indicadores de la compatibilidad en el fundido de sistemas poliméricos. *Han y Chuang* [141] basados en la construcción de estas curvas en sistemas tanto miscibles como inmiscibles, proponen que una mezcla de polímeros presentará una buena compatibilidad cuando su componente de almacenamiento del módulo ( $G'$ ), determinada a una tensión de cizalla específica, no se desvía en forma apreciable de la del componente mayoritario del sistema, lo que resultaría en curvas Cole-Cole prácticamente superponibles.

En el caso de mezclas inmiscibles las curvas se ubicarían entre las de los homopolímeros, dependiendo de la composición del sistema, como consecuencia de las características multifásicas del sistema. Como se sabe, las propiedades reológicas de estos sistemas dependerán tanto de las dimensiones de los dominios formados como del grado de deformabilidad que estos tengan frente a una tensión aplicada, de ahí que la relación entre  $G'$  y  $G''$  sea dependiente de la composición.

En nuestro caso podemos observar que las curvas se mantienen entre la de los homopolímeros con cierta tendencia a superponerse para la región de mayor cizallamiento (altos  $G''$ ) y en el rango de composiciones minoritario en ABS.

En la región de menor cizallamiento (bajos  $G''$ ) se observa que la desviación de del carácter lineal se intensifica con el contenido de ABS, acusando el carácter de flujo de sistemas con partículas rígidas del sistema producto de los dominios de Butadieno entrecruzados, confiriéndole al sistema un mayor poder de recuperación.

Con respecto al PC-40 observamos que el comportamiento se distancia del resto de composiciones. Este hecho podría significar que el sistema presenta un proceso de inversión morfológica que trae como consecuencia que sus propiedades estén regidas por el ABS, hecho que intuitivamente y dada la proporción de terpolímero añadida pareciera no ser lógico.

### 5.2.3.- RESUMEN

Como se ha podido observar, estamos en presencia de dos sistemas poliméricos cuyos comportamientos reológicos a las temperaturas de procesamiento son bastante diferentes, por lo que es de esperar que el mezclado de ambos genere un fluido con propiedades reológicas intermedias a los constituyentes y que presenten cierta dependencia con la composición.

A medida que el contenido de ABS aumenta en el sistema, la sensibilidad térmica de la viscosidad aumenta y paralelamente se presenta una disminución del carácter pseudoplástico (disminución de  $n$ ), es decir su sensibilidad a la cizalla disminuye.

Aunque esto último parece ser desventajoso no lo es del todo ya que como pudo observarse, a las velocidades de cizalla que se registran durante el procesamiento, las diferentes composiciones muestran menores viscosidades a medida que el contenido de ABS aumentaba y pareciera encontrar su mínimo aparente para la composición PC-40, a partir de donde no se observan modificaciones apreciables en este parámetro. Hay que considerar que el rango de composiciones de mezcla preparado está limitado a la región rica en PC, por lo que aseverar que este sea el mínimo en la viscosidad de las mezclas PC/ABS sería muy aventurado. Se sabe que en sistemas parcialmente miscible la

tendencia de la viscosidad puede presentar varios mínimos y máximos locales con la composición.

Un aspecto que hay que considerar a la hora de realizar un ajuste a modelos reológicos en estas mezclas es el comportamiento a bajas frecuencias, que como se ha visto esta caracterizado por la aparición de la “*tensión a la cedencia*” característica de flujos de partículas y que se va acentuando a medida que aumenta el contenido de ABS en el medio. En este caso el modelo debe incluir una componente que tome en cuenta las características viscoelásticas de esta tensión umbral, definida mediante un tiempo de relajación. Sin embargo es importante aclarar que este comportamiento en realidad tiene importancia para niveles de velocidad de cizalla muy por debajo de los observados en los procesos típicos de transformación, por lo que no parecen afectar la etapa de llenado de cavidades.

El hecho de añadir una fase con una alta elasticidad en el fundido permite suponer que el poder de recuperación global del sistema aumente una vez cesado el flujo, tal y como queda demostrado al construir las curvas *Cole-Cole*, donde la componente en fase del módulo complejo ( $G''$ ) aumenta con el contenido de ABS sobre todo en la región de menor cizalla (bajos  $G''$ ). Este hecho cobra importancia a la hora del enfriamiento de la pieza debido a las transformaciones morfológicas que se puedan presentar en esta etapa del proceso.

Aplicando el criterio de miscibilidad en “fundido” postulado por *Han y Chuang* [141], puede decirse para los niveles de cizalla a que esta sometido el sistema durante la etapa de mezclado y transporte en el husillo de la inyectora, las diferentes composiciones presentan cierta tendencia a la compatibilización. Si a este aspecto unimos el hecho de haber seleccionado una temperatura de mezclado donde las viscosidades aparentes de los materiales de partida durante esta etapa del proceso son similares, cabría esperar la obtención de un sistema con un grado de dispersión y capacidad de intermezclado óptimos entre las fases mientras no entremos en el rango de composición donde se pueda presentar una inversión de fase durante el mezclado.