

PROYECTO FINAL DE LA CARRERA

INGENIERÍA EN MATERIALES

**Evaluación integral del comportamiento
mecánico de HIPS con propagación estable
de fisura, modificado con AN**

Federico Rueda

Hernán De Santis



Dra. Patricia Frontini

Directora

Dra. Laura Fasce

Co-Directora

Dra. Valeria Pettarin

Co-Directora

Octubre de 2008



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

FACULTAD DE INGENIERÍA



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Resumen

El poliestireno de alto impacto (HIPS) es un copolímero de estireno y butadieno que posee un buen balance de propiedades mecánicas, se mecaniza fácilmente y tiene un costo relativamente bajo. Es mucho más resistente que el poliestireno convencional, no es frágil y puede soportar impactos más violentos sin romperse. Por estos motivos se lo utiliza ampliamente hoy en día en la fabricación de prototipos ingenieriles, modelos arquitectónicos, autopartes y componentes eléctricos y estructurales de diversa índole, entre otras aplicaciones.

El objetivo de este proyecto ha sido caracterizar el comportamiento mecánico y a fractura de HIPS no comerciales de distinta formulación, y correlacionarlo con la morfología y las variables de formulación. Se ha prestado especial atención al efecto del agregado de pequeñas cantidades de acrilonitrilo (AN) y a los mecanismos de deformación y falla involucrados en la fractura de estos materiales.

El estudio comprende distintos aspectos: caracterización morfológica, caracterización mecánica y evaluación del comportamiento a fractura. Es importante mencionar que en una primera etapa del trabajo se realizó una serie completa de ensayos exploratorios empleando un grado comercial de HIPS con el objetivo de poner a punto las técnicas experimentales y validar las metodologías de caracterización mecánica.

La caracterización morfológica se llevó a cabo empleando técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM), y en esta etapa del trabajo pudo observarse que el agregado de pequeñas concentraciones de AN genera diferentes morfologías en los HIPS (las cuales, a su vez, dependen del contenido de goma utilizado en su formulación) que otorgan a los materiales diferentes propiedades mecánicas. Se encontró además que no existe una relación directa entre el contenido de AN y el tamaño de partícula observado.

La caracterización mecánica comprendió ensayos de tracción uniaxial y de impacto Charpy. En base a los resultados obtenidos en esta etapa se seleccionaron aquellos materiales que presentaban un mejor balance de propiedades, y sobre ellos se prosiguió con el estudio del comportamiento a fractura.

En la última etapa del trabajo, se evaluó el valor de la tenacidad a la fractura bajo condiciones de sollicitación estáticas y dinámicas en los materiales previamente seleccionados utilizando la metodología de la integral J. Se trabajó con el método *multimuestra* y la propiedad de separación de carga conocida como S_{pb} . Particularmente, se desarrolló una metodología novedosa para evaluar la tenacidad a fractura de las muestras que permite simplificar de manera notable el proceso al reducir notablemente la cantidad de tiempo y material necesarios. Las superficies de fractura se examinaron mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se obtuvo información acerca de los micromecanismos de deformación y aumento de tenacidad, llevando a cabo ensayos de flexión en 4 puntos (condiciones cuasi-estáticas de carga) y utilizando la técnica de "Low Blow"(condiciones de carga de impacto).

Cabe aclarar que este trabajo se encuadra dentro de un proyecto de colaboración científica entre el Centro de Investigación de Química Aplicada de la Universidad Autónoma de México y el Grupo de Ingeniería de Polímeros del INTEMA.

Índice general

1. Estado del arte y objetivos de análisis	7
1.1. Poliestireno de uso general (GPPS)	7
1.2. Obtención del HIPS. Estructura y composición.	7
1.3. Comportamiento mecánico del HIPS. Mecanismos de aumento de tenacidad y correlación con la morfología	13
1.4. Objetivos del proyecto	15
2. Materiales	16
2.1. Descripción de los materiales	16
2.2. Conformado de los materiales	19
2.2.1. Secado de los pellets	19
2.2.2. Moldeo por compresión	19
2.2.3. Mecanizado de probetas	21
3. Descripción de las técnicas experimentales y métodos	23
3.1. Caracterización morfológica	23
3.2. Caracterización mecánica	24
3.2.1. Ensayo de tracción	24
3.2.2. Ensayo Charpy	27
3.3. Evaluación del comportamiento a fractura	28
3.3.1. Ensayo de fractura	28
3.3.2. Tenacidad a la fractura	30

3.3.3. Determinación experimental del crecimiento de fisura (Δa)	36
3.4. Interpretación de los mecanismos de deformación y aumento de tenacidad	37
3.4.1. Ensayo de flexión en 4 puntos con doble entalla . . .	37
3.4.2. Ensayo Low Blow	38
3.4.3. Microscopía óptica (OM)	39
3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
3.4.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	39
4. Resultados	40
4.1. Comportamiento tensión-deformación	40
4.1.1. Análisis de resultados: Serie A	40
4.1.2. Análisis de resultados: Serie B	43
4.1.3. Elección de los materiales con mejor balance de propiedades	45
4.2. Impacto Charpy	46
4.3. Análisis de las morfologías	48
4.3.1. Efecto de la morfología en las propiedades mecánicas	51
4.3.2. Efecto del acrilonitrilo sobre la resistencia al impacto	55
4.4. Respuesta a la fractura	56
4.4.1. Validación de la metodología Spb con HIPS comercial	56
4.4.2. Caracterización de la tenacidad a la fractura de los HIPS experimentales	59
4.4.3. Observación de las superficies de fractura	69
4.5. Mecanismos	71
4.5.1. Ensayo de flexión en 4 puntos con doble entalla . . .	71
5. Conclusiones	73

Índice de figuras

1.1. Diagrama de fases ternario para el sistema Estireno-PS-PB	8
1.2. Morfologías tipo: a) <i>salami</i> b) <i>varilla</i> c) <i>punto</i> d) <i>cápsula</i>	10
1.3. Morfologías de copolímeros en bloques estireno-butadieno en el estado sólido, en función del contenido de PS	11
1.4. Efecto del agregado de AN y ATC en el tamaño de partícula del HIPS	12
2.1. Termogramas obtenidos por DSC para el material A_{8-2}	20
2.2. Prensa hidráulica	21
2.3. Probeta de tracción tipo <i>huesito</i>	21
2.4. Probeta de fractura con entalla aguda	22
2.5. Probeta de fractura con entalla blunt	22
2.6. Probeta de impacto Charpy	22
2.7. Probeta para flexión en 4 puntos	22
3.1. Máquina universal de ensayos INSTRON 4467	25
3.2. Equipo utilizado para el ensayo de Charpy instrumentado, conectado al ordenador.	28
3.3. Empleo de amortiguación mecánica en los ensayos de frac- tura en impacto.	30
3.4. Esquema de la metodología S_{pb}	33

4.1. Comportamiento a la tracción de los materiales A_{8-0} , A_{8-2} y A_{8-6}	41
4.2. Comportamiento a la tracción de los materiales A_{12-0} , A_{12-2} y A_{12-6}	42
4.3. Comportamiento a la tracción de los materiales B_{8-0} , B_{8-2} y B_{8-6}	44
4.4. Comportamiento a la tracción de los materiales B_{12-0} , B_{12-2} y B_{12-6}	45
4.5. Curvas $P - d$ normalizadas para los materiales A_{8-0} , A_{8-2} y A_{8-6}	46
4.6. Curvas $P - d$ normalizadas para los materiales A_{12-0} , A_{12-2} y A_{12-6}	47
4.7. Micrografías obtenidas por TEM para la serie A	49
4.8. Módulo de Young en función del diámetro de partícula	51
4.9. Tensión de falla en función del diámetro de partícula	52
4.10. Resistencia al impacto Charpy en función del diámetro de partícula	52
4.11. Módulo de Young en función de la fracción volumétrica de goma	53
4.12. Tensión de falla en función de la fracción volumétrica de goma	53
4.13. Resistencia al impacto Charpy en función de la fracción volumétrica de goma	54
4.14. Resistencia al impacto Charpy en función del contenido de AN	55
4.15. Ejemplos de ensayos de flexión estáticos de HIPS comercial para probetas con entalla roma y aguda.	56
4.16. Comparación de curvas resistentes para HIPS comercial obtenidas con distintas metodologías	57

4.17. Ensayos de flexión estáticos de HIPS comercial a distintos grados de avance	58
4.18. Curvas típicas carga-desplazamiento de los ensayos de fractura bajo condiciones cuasiestáticas de carga	60
4.19. Curvas S_{pb} versus desplazamiento bajo condiciones cuasiestáticas de carga	61
4.20. Curvas J-R bajo condiciones cuasiestáticas. En línea de puntos se representan los límites de exclusión (J_{mx} y a_{mx}) establecidos en el protocolo [33].	62
4.21. Curvas carga-desplazamiento en impacto bajo distintas condiciones de ensayo para el material A_{12-2}	63
4.22. Ejemplo de la corrección de las curvas P-d en impacto con uso de amortiguación.	64
4.23. Curvas carga-desplazamiento de los ensayos de fractura en impacto	65
4.24. Curvas S_{pb} versus desplazamiento bajo condiciones dinámicas	66
4.25. Curvas J-R bajo condiciones dinámicas. En línea de puntos se representan los límites de exclusión (J_{mx} y Δa_{mx}) establecidos en el protocolo	67
4.26. Correlación entre la resistencia al impacto Charpy y el valor de $J_{0,2}$	68
4.27. Superficies de fractura ensayadas en condiciones estáticas	69
4.28. Superficies de fractura ensayadas en condiciones dinámicas	70
4.29. Evolución de la zona fresca en el material A_{12-0}	71
4.30. Evolución de la zona fresca en el material A_{12-2}	71
4.31. Evolución de la zona fresca en el material A_{12-6}	71

Índice de tablas

2.1. Formulación de los HIPS experimentales	16
2.2. Copolímeros utilizados en la síntesis de HIPS	17
2.3. Materiales sintetizados utilizando el copolímero A (SERIE A)	17
2.4. Materiales sintetizados utilizando el copolímero B (SERIE B)	18
2.5. Propiedades de catálogo del HIPS comercial (PETROBRÁS, Innova 4600).	18
3.1. Valores utilizados en el cálculo de los puntos de calibración para el método S_{pb}	35
4.1. Propiedades mecánicas obtenidas a partir de ensayos de trac- ción uniaxial para la serie A	42
4.2. Propiedades mecánicas obtenidas a partir de ensayos de trac- ción uniaxial para la serie B	44
4.3. Resumen de los resultados obtenidos para la serie A	48
4.4. Diámetro promedio de partícula y fracción en volumen de fase dispersa, para los materiales de la serie A	50
4.5. Valores de tenacidad a la fractura calculados mediante los distintos métodos	57
4.6. Tenacidad a la fractura bajo condiciones cuasiestáticas de carga	61
4.7. Tenacidad a la fractura bajo condiciones dinámicas de carga	66

Capítulo 1

Estado del arte y objetivos de análisis

1.1. Poliestireno de uso general (GPPS)

El poliestireno cristal, o poliestireno de uso general (GPPS) es un material duro y frágil que se encuentra en el estado vítreo por debajo de los 100 °C. Por encima de esta temperatura es fácilmente procesable y se le pueden dar múltiples formas. Para mejorar la resistencia mecánica del material, se puede añadir en la polimerización hasta un 14 % de caucho. El producto resultante se llama *poliestireno choque* o *poliestireno de alto impacto* ("HIPS", según su nombre en inglés) [1]. El HIPS es más resistente que el poliestireno cristal, no es frágil y puede soportar impactos más violentos sin romperse. Se utiliza principalmente en la fabricación de objetos mediante moldeo por inyección. Algunos ejemplos interesantes son: carcasas de televisores, impresoras, puertas e interiores de frigoríficos, máquinas de afeitar descartables y juguetes. Según las aplicaciones se le pueden añadir aditivos, como por ejemplo sustancias ignífugas o colorantes.

1.2. Obtención del HIPS. Estructura y composición.

Generalmente, la obtención de HIPS se lleva a cabo mediante un proceso de polimerización "in situ" que se divide en dos etapas: Se efectúa pri-

mero una *prepolimerización* a una temperatura aproximada de 120 °C y luego tiene lugar una *segunda etapa de polimerización* a una temperatura algo mayor (140-160 °C). La etapa de prepolimerización se puede favorecer mediante el uso de iniciadores (radicales libres), que permiten su desarrollo a temperaturas menores (70-110 °C). Durante esta primera etapa la morfología de las partículas de HIPS puede controlarse y modificarse a través de los parámetros de reacción característicos del proceso. Es decir que, una vez culminada esta etapa, la estructura final del HIPS está prácticamente formada. De allí en adelante solo ocurren pequeños entrecruzamientos en los dominios del elastómero, que fijan las partículas a la matriz y les confieren una mayor estabilidad para soportar futuros procesamientos.

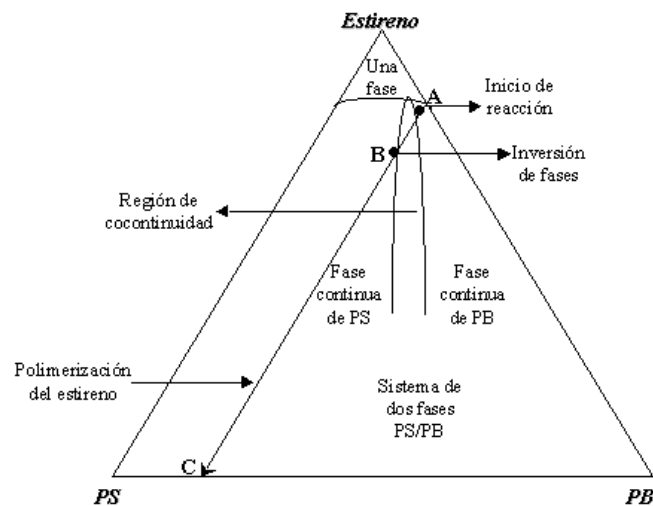


Figura 1.1: Diagrama de fases ternario para el sistema Estireno-PS-PB

En el diagrama mostrado en la Figura 1.1, el segmento *A-B* corresponde a la etapa de *prepolimerización* comentada anteriormente. La segunda etapa está representada por el segmento *B-C*, donde la estructura morfológica ya no cambia y el estireno se polimeriza hasta su consumo total, predominantemente por homopolimerización.

La polimerización del estireno inicia en el punto *A*, y se ha reporta-

do que a bajas conversiones de estireno y una vez formado poliestireno (PS) homopolímero, existe una separación de fases justo después del punto A, debido a la inestabilidad termodinámica de los dos polímeros PS y polibutadieno (PB) en solución [4]. Esto conduce a un sistema heterogéneo formado por dos fases, el cual representa una emulsión polimérica aceite-en-aceite. Cuando se produce la separación de fases, una de ellas queda formada principalmente por una solución de *Estireno-PS* y la otra por una solución de *Estireno-PB*, estando ambas fases dispersas una en la otra. Al avanzar la reacción, el PB deja de ser la fase continua y pasa a ser la fase dispersa en una fase continua de PS (como se indica en el diagrama después del punto B). En este punto las fracciones volumétricas del PS y el PB son aproximadamente iguales, y con una adecuada agitación se da lugar a dicho proceso que se conoce como **Inversión de fases**. Este fenómeno se produce a conversiones del orden del 15-20 %, cuando la cantidad de PS es dos o tres veces la cantidad inicial de elastómero, y requiere la presencia de esfuerzos de corte para producirse. La ausencia de esfuerzos de corte inhibe la inversión de fases. De este modo, el producto resultante es un sistema multifase que exhibe una dispersión de partículas de elastómero (*Estireno-PB*), cuyos rangos de tamaño varían entre 0,5 y 10 μm , en una fase continua de poliestireno rígido.

En la síntesis de HIPS, el sistema de iniciación, el tipo de elastómero, el empleo de agentes de transferencia en cadena y la velocidad de agitación son factores determinantes de la morfología [5]. Al variar los factores anteriores, se producen modificaciones en las características de los injertos de PS en PB y en la relación de viscosidades entre las fases, modificándose así el tamaño y estructura de las partículas. Así, las condiciones del proceso determinan la estructura interna de la partícula, que puede variar considerablemente de un proceso a otro, y tienen un efecto muy significativo sobre las propiedades mecánicas del material final. Estas propiedades dependen

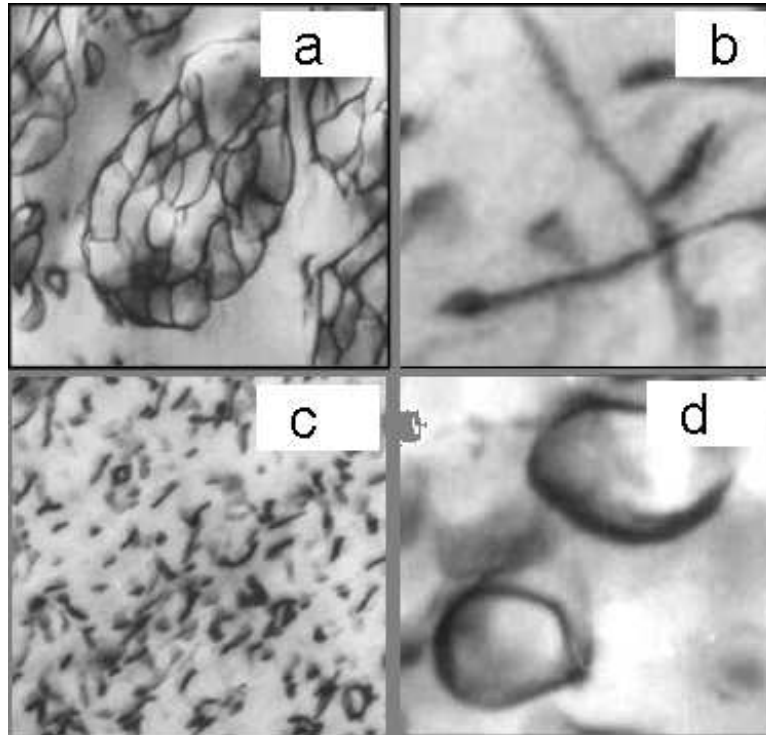


Figura 1.2: Morfologías tipo: a) *salami* b) *varilla* c) *punto* d) *cápsula*

fuertemente de la fracción volumétrica y del tamaño de las partículas de la fase elastomérica utilizada como refuerzo, como así también de la adhesión relativa entre las partículas de refuerzo y la matriz.

En la figura 1.2 se muestran las diferentes morfologías que pueden observarse en el HIPS.

Los elastómeros más utilizados en la síntesis de HIPS, son el PB y los copolímeros de estireno-butadieno (SB). Las diferencias estructurales entre ambos en cuanto a contenidos de estructuras isoméricas (1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-vinilos), pesos moleculares y tamaños del bloque de poliestireno implican a su vez diferencias en la morfología final del HIPS.

En este sentido, polibutadienos de alto peso molecular, con ligeras cantidades de isómero cis, generan tamaños de partícula grande. Contrariamente, polibutadienos lineales con bajo peso molecular y reducida viscosi-

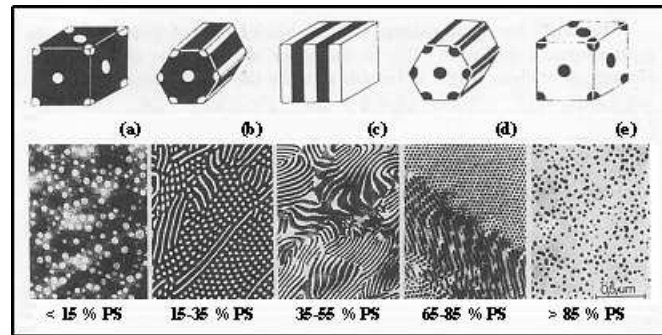


Figura 1.3: Morfologías de copolímeros en bloques estireno-butadieno en el estado sólido, en función del contenido de PS

dad promueven generalmente tamaños de partícula pequeños. Sin embargo, existe una gran desventaja en estos elastómeros, ya que presentan una baja resistencia al *creep*"(deformación a carga constante), lo cual implica problemas al momento de su manejo y almacenamiento.

Si bien la mayoría de los trabajos reportados en la literatura acerca de la obtención de HIPS se basan en el empleo de polibutadieno como refuerzo, existe una serie de ventajas al utilizar copolímeros estireno-butadieno. Estos copolímeros pueden cambiar y controlar la subestructura de la fase dispersa, y conducen entonces a una gran variedad de estructuras morfológicas.

Los copolímeros SB permiten obtener distintas estructuras y tamaños de partículas mediante variaciones en la cantidad de PS utilizada en el proceso de síntesis (Figura 1.3). Sin embargo, de los resultados obtenidos por Díaz de León [2] se desprende que **cuando se aumenta la concentración de estos copolímeros de un 8 % a un 12 % se produce una disminución marcada en el tamaño de partícula**. Esta disminución de tamaño sería consecuencia de la elevada afinidad del SB por el poliestireno (lo cual a su vez les confiere una tensión superficial baja), lo que genera partículas de menor tamaño que las de polibutadieno. Esto a priori originaría una disminu-

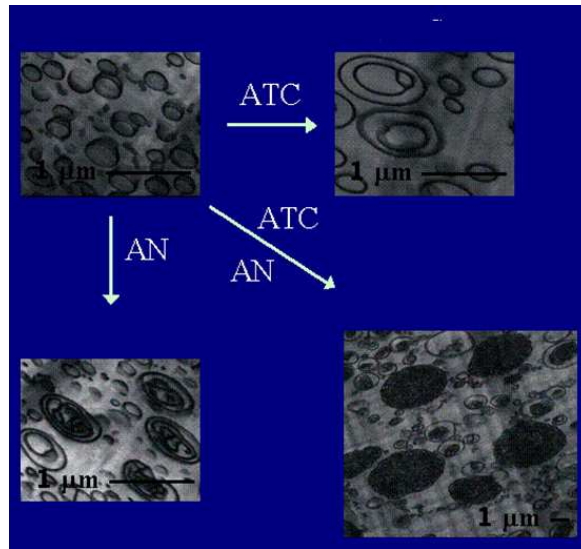


Figura 1.4: Efecto del agregado de AN y ATC en el tamaño de partícula del HIPS

ción en la resistencia al impacto del material. Sin embargo, se ha propuesto recientemente que con el objetivo de disminuir el mencionado efecto surfactante y aumentar así la resistencia al impacto, pueden agregarse en la formulación pequeñas concentraciones de monómero de acrilonitrilo o de un agente de transferencia de cadena (ATC) [2]. Se comprobó experimentalmente que ambos modificadores promueven el crecimiento de la partícula, y eso mejoraría la resistencia al impacto del HIPS. Sin embargo el resultado más relevante fue obtenido cuando se emplearon conjuntamente ATC y AN, pues los tamaños de partícula fueron considerablemente mayores (Figura 1.4).

En este trabajo se evalúa la influencia del agregado de acrilonitrilo (AN) en el proceso de obtención del HIPS sintetizado a partir de copolímeros en bloques de estireno/butadieno (SB) con diferente relación PB/PS (20/80 y 60/40). Cabe resaltar que dentro de la bibliografía referente a este tema, no se reporta ningún trabajo que involucre al acrilonitrilo como parte del HIPS. A diferencia del copolímero ABS, en el cual las concentraciones de

AN son elevadas (iguales o superiores al 15 %), las cantidades de AN utilizadas en el presente trabajo son relativamente pequeñas: del orden del 2 y 6 % P/P, haciendo entonces que este material presente diferentes características que aquellas presentadas por un ABS.

1.3. Comportamiento mecánico del HIPS. Mecanismos de aumento de tenacidad y correlación con la morfología

Los factores que juegan un rol preponderante en la obtención de buenas propiedades mecánicas finales en el HIPS son:

- *Diámetro promedio de partícula (DPP)*

Muchos investigadores han evaluado el efecto de éste parámetro, y se destaca su efecto sobre la resistencia al impacto o mejora en la tenacidad. La mayoría de los estudios concluyen que **al aumentar el tamaño de partícula se mejoran los valores de resistencia al impacto** [9] [10] [11]. También se ha propuesto que un aumento en el tamaño de partícula produce un descenso en la tensión de fluencia del material [12].

- *Fracción volumétrica de fase dispersa*

Se ha evidenciado que al aumentar la fracción volumétrica de fase dispersa, disminuye la tensión de fluencia del material en un ensayo de tracción uniaxial y aumenta la resistencia al impacto Izod [12]. Además, al incrementarse la fracción volumétrica de fase dispersa por un aumento en las oclusiones de las partículas, se produce una caída lineal en el Módulo de Young [13].

- *Grado de entrecruzamiento en los dominios elastoméricos de las partículas*

Un elevado grado de entrecruzamiento en las partículas elastoméricas conduce a un valor elevado de Módulo de Young, al mismo tiempo que aumenta la tensión de fluencia y reduce en gran medida la deformación máxima admisible por el material [11].

Los componentes del copolímero utilizado como refuerzo (PS y PB), actúan como emulsionantes poliméricos en la producción de HIPS, estabilizando la mezcla polimérica y favoreciendo la dispersión del polibutadieno en la matriz de PS. Conforme se incrementa la porción de PS en los copolímeros, los dominios ricos en PS aumentan y con ello la adhesión con la matriz se incrementa [6]. Sin embargo, tal como se mencionó anteriormente, un aspecto importante a considerar cuando se incrementa la cantidad de copolímero en la síntesis de HIPS es que existe una disminución en el tamaño de partícula, a concentraciones de copolímero por encima del 10 % en peso, lo cual limita el refuerzo del PS. En este sentido, se ha demostrado que al utilizar copolímeros SB (en un rango de composición de Butadieno en el copolímero entre 60-80 %), al aumentar su concentración de 8 a 12 % P/P en la síntesis de HIPS, **el tamaño de partícula disminuye, afectando en el mismo sentido la resistencia al impacto** [2].

Por otra parte, como las partículas de goma actúan como concentradores de tensiones, se produce en la matriz una gran deformación plástica. Esta deformación puede ser el resultado de un proceso de fluencia por corte (shear yielding), crazing, cavitación o cualquier combinación de ellos. Se cree que el crazing es el mecanismo de deformación plástica dominante en HIPS bajo cargas de tracción [3]. A mediados de los 70 se propuso que el aumento de tenacidad de las matrices poliméricas frágiles modificadas con goma se debe a la generación y terminación eficiente de crazes.^{en} las partículas de goma (teoría de crazing múltiple) [15]. Así, la gran energía

absorbida por impacto del HIPS puede ser atribuida a la energía necesaria para formar una red extensa de crazes. A su vez, se ha demostrado que la eficiencia de la fase goma para producir y detener crazes es función del tamaño de las partículas. Sin embargo, varios estudios recientes sugieren que el proceso de deformación plástica del HIPS es aun más complejo. Se han hecho estudios que dejaron en evidencia que aproximadamente la mitad de la deformación plástica total en HIPS es debida a mecanismos de crazing, y que esta deformación ocurre después de ocurrida la deformación debida a otros mecanismos por corte [17]. Se ha observado también que las partículas de goma en un plástico reforzado son comprimidas por la matriz circundante y están sujetas a estados triaxiales de tensión y que esta sollicitación que sufren puede ser suficiente para producir una falla cohesiva en la goma [17]. Este proceso, denominado *proceso de cavitación*, libera al material de las restricciones impuestas en la fluencia por corte en los vértices de fisura de secciones gruesas.

1.4. Objetivos del proyecto

1. Evaluar el efecto del agregado de pequeñas cantidades de acrilonitrilo (AN) sobre el comportamiento mecánico de HIPS no comerciales de distinta formulación.
2. Desarrollar una metodología para la determinación de la integral J cuando no se dispone de muchas robetas y no es posible determinar el avance de fisura por simple análisis de la superficie de fractura.

Este trabajo se encuadra dentro de un proyecto de colaboración científica entre el Centro de Investigación de Química Aplicada de la Universidad Autónoma de México y el Grupo de Ingeniería de Polímeros del INTEMA.

Capítulo 2

Materiales

2.1. Descripción de los materiales

En este proyecto se trabajó con materiales experimentales elaborados en el Centro de Investigación de Química Aplicada de la Universidad autónoma de Mexico, provistos en forma de pellets. Se utilizaron formulaciones con diferentes concentraciones de copolímeros en bloque de estireno-butadieno ([SB]) y de acrilonitrilo ([AN]). A su vez, se emplearon 2 copolímeros SB con distinto contenido de butadieno. De este modo, existen 3 variables cuyos respectivos niveles se detallan en la tabla 2.1.

Variable	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
[SB] (%)	8	12	-
[AN] (%)	0	2	6
[butadieno] en copolímero SB (%)	60	80	-

Tabla 2.1: Formulación de los HIPS experimentales

En el contexto de este trabajo, los copolímeros utilizados se denominan *A* y *B*, siendo *A* el copolímero más rico en butadieno (80%) y *B* el copolímero menos rico (60%), como puede apreciarse en la tabla 2.2, dando origen a dos series de HIPS experimentales.

La combinación de los diferentes niveles de cada una de las 3 variables

Denominación del copolímero SB	[Butadieno]
A	80
B	60

Tabla 2.2: Copolímeros utilizados en la síntesis de HIPS

mencionadas arroja un total de **12 materiales diferentes**, que son los que se detallan en las tablas 2.3 y 2.4. Estos materiales constituyeron el objeto de estudio del presente trabajo ¹.

Material	[SB] (% P/P)	[AN] (% P/P)
A_{8-0}	8	0
A_{8-2}	8	2
A_{8-6}	8	6
A_{12-0}	12	0
A_{12-2}	12	2
A_{12-6}	12	6

Tabla 2.3: Materiales sintetizados utilizando el copolímero A (SERIE A)

A excepción de los contenidos de SB y AN, las condiciones de reacción fueron idénticas en la síntesis de todos los materiales:

- Concentración de iniciador utilizada: 0,05 % P/P
- Concentración de aceite mineral utilizada: 6 % P/P
- Temperatura de reacción: 80 °C
- Velocidad de agitación: 60 rpm

¹Nótese la nomenclatura utilizada para identificar a cada material: X_{i-j} , siendo X el copolímero utilizado en la formulación, i la fracción másica de SB y j la fracción másica de AN

Material	[SB] (% P/P)	[AN] (% P/P)
B_{8-0}	8	0
B_{8-2}	8	2
B_{8-6}	8	6
B_{12-0}	12	0
B_{12-2}	12	2
B_{12-6}	12	6

Tabla 2.4: Materiales sintetizados utilizando el copolímero B (SERIE B)

En vista de que se disponía de un lote de 1 *Kg* de cada formulación experimental, el trabajo se planificó teniendo en cuenta que la cantidad de material era limitada. Se optó entonces por llevar a cabo una serie completa de ensayos exploratorios empleando un grado comercial de HIPS (PETROBRÁS, Innova 4600) con el objetivo de poner a punto las técnicas experimentales y validar las metodologías de caracterización mecánica. Las propiedades de este material se indican en la tabla 2.5.

Propiedad	Valor
Densidad	1,04 g/cm^3
Resistencia a la tracción	23 <i>MPa</i>
Elongación a la rotura	50 %
Módulo de elasticidad	1,8 <i>GPa</i>
Resistencia al impacto Charpy	1,1 J/cm^2

Tabla 2.5: Propiedades de catálogo del HIPS comercial (PETROBRÁS, Innova 4600).

(http://www.tesisenred.net/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0225103-181410/TESI.pdf)

2.2. Conformado de los materiales

2.2.1. Secado de los pellets

Se llevó a cabo una serie de ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el fin de analizar la presencia de humedad en los pellets recibidos. Se utilizó un equipo PERKIN ELMER DSC-2 y se respetaron las condiciones de ensayo propuestas por la norma ASTM D-3417. De este modo, se empleó una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se trabajó en atmósfera inerte de nitrógeno.

A modo de ejemplo, en la figura 2.1 se muestran los resultados de dos corridas consecutivas de DSC para una muestra del material A_{8-2} . La curva azul corresponde a la primera pasada y la roja a la segunda: puede verse que a una temperatura de aproximadamente 100°C hay un pico en la curva azul que corresponde al proceso endotérmico de evaporación del agua retenida en la estructura del polímero, superpuesto al cambio en la capacidad calorífica originado por la transición vítrea de la matriz de poliestireno. En la segunda pasada, el pico es más chico. Dado que este comportamiento se repitió en todos los materiales analizados, se decidió que era conveniente efectuar en todos los casos un ciclo de secado antes de pasar a la etapa de conformado de las placas. Se sabe que aún un contenido bajo de humedad residual jugaría muy en detrimento de las propiedades mecánicas de la pieza obtenida.

Los pellets se secaron en una estufa de vacío a 65°C utilizando una trampa fría de agua y hielo (sistema a 0°C) durante 120 minutos.

2.2.2. Moldeo por compresión

El conformado plástico del material se realizó en una prensa hidráulica CLO 132S equipada con un molde rectangular 2.2. Se obtuvieron placas de $15\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ de lado y espesores de 3 mm y 10 mm . Tanto para las pla-

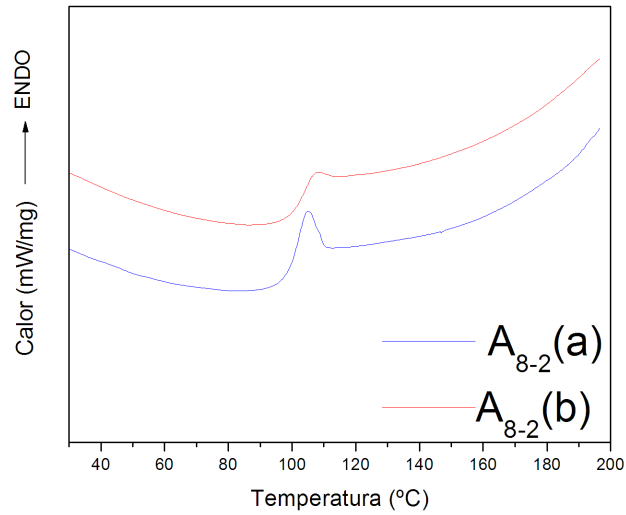


Figura 2.1: Termogramas obtenidos por DSC para el material A_{8-2}

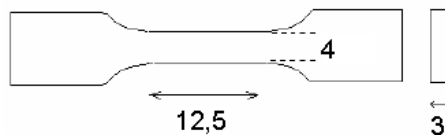
cas gruesas como para las delgadas, el moldeo se llevó a cabo utilizando una presión de 50 Kg/cm^2 y una temperatura de 180°C durante 40 minutos. Luego de transcurrido este tiempo el molde se refrigeró con agua hasta llevar sus paredes a 100°C , y se dejó enfriar lentamente en aire hasta temperatura ambiente, con el objetivo de no generar tensiones residuales en las placas.



Figura 2.2: Prensa hidráulica

2.2.3. Mecanizado de probetas

Una vez moldeadas las placas de HIPS, se cortaron probetas de acuerdo a la geometría de cada ensayo utilizando una sierra dentada y una copiadora adecuadas para materiales termoplásticos. Los 4 tipos de probetas utilizadas son los que se presentan en las figuras 2.3 a 2.7:

Figura 2.3: Probeta de tracción tipo *huesito*

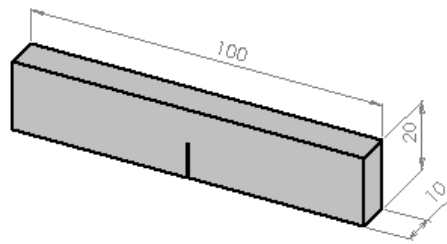


Figura 2.4: Probeta de fractura con entalla aguda

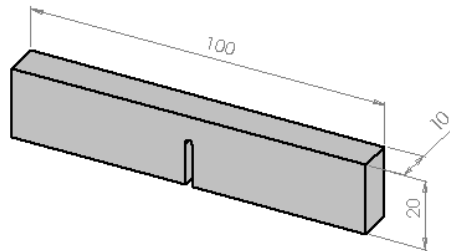


Figura 2.5: Probeta de fractura con entalla blunt

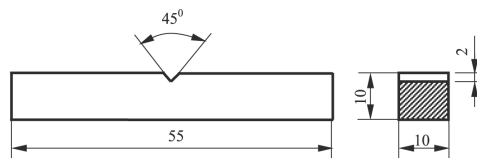


Figura 2.6: Probeta de impacto Charpy

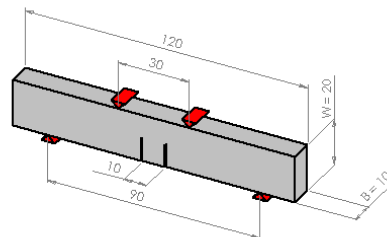


Figura 2.7: Probeta para flexión en 4 puntos

Capítulo 3

Descripción de las técnicas experimentales y métodos

3.1. Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se llevó a cabo en el Centro de Investigación de Química Aplicada de la Universidad Autónoma de México como parte del proyecto de colaboración internacional que se está desarrollando, y en el que se incluye este trabajo. Dada la importancia que tiene esta caracterización en la interpretación del comportamiento mecánico, se decidió incluir parte de los resultados en este proyecto.

Se estudiaron las morfologías de los distintos materiales mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizando un equipo *JEOL JSM-7401F*. Los materiales se cortaron con un ultramicrotómo criogénico *LEICA* que emplea una cuchilla de diamante. Debido a que la fase elastomérica presenta una transición vítrea alrededor de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, se utilizó nitrógeno líquido para realizar los cortes y evitar deformaciones en las partículas. El espesor de las muestras fue de 70 nm aproximadamente. Una vez obtenidos los cortes, éstos fueron depositados sobre rejillas de cobre y sometidos a vapores de tetróxido de osmio durante 12 horas para lograr el contraste de fases. Las micrografías obtenidas se analizaron utilizando el software *IMAGE PRO 3.0*. Se determinó el **diámetro promedio de partícula** según:

$$DPP = \sum_{i=1}^n \frac{D_i}{n} \quad (3.1)$$

donde D_i es el diámetro de cada partícula y n es el número total de partículas. También se determinó la **fracción volumétrica de fase dispersa** según:

$$\Theta_d = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{A_{tot}} \quad (3.2)$$

A_i representa el área de una partícula individual y A_{tot} es el área total comprendida por la micrografía.

3.2. Caracterización mecánica

3.2.1. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción uniaxial representa la técnica experimental más utilizada para efectuar la caracterización mecánica de un material. Se solicita a una probeta en la dirección de su eje principal y a una velocidad constante de desplazamiento de sus extremos, produciendo su elongación y posterior fractura. La serie de ensayos de tracción se llevó a cabo en una máquina universal de ensayos INSTRON 4467 (figura 3.1) a una velocidad de desplazamiento de travesa de $10\text{mm}/\text{min}$. Con el fin de obtener una medición precisa de la deformación en la probeta, se utilizó además un extensómetro INSTRON 2621-825. Es importante mencionar se realizaron ensayos adicionales sin usar extensómetro, de manera de evitar la falla prematura ocasionada por las cuchillas del extensómetro. Se emplearon probetas de geometría *huesito* (figura 2.3).

Analizando los registros de carga-desplazamiento obtenidos en el ensayo, pudo obtenerse información acerca de las propiedades mecánicas de los materiales, el carácter y extensión de la deformación plástica ocurrida en cada caso y la resistencia a la fluencia. Como resultado de la serie de



Figura 3.1: Máquina universal de ensayos INSTRON 4467

ensayos de tracción, se obtuvieron los valores del módulo elástico, deformación a la rotura y resistencia a la tracción (que corresponde al punto de fluencia extrínseco o a la tensión de rotura, según el comportamiento sea dúctil o frágil, respectivamente).

En cada ensayo la máquina registra automáticamente los valores de carga y desplazamiento. A través de esos registros se obtuvieron los gráficos de σ_n (*tensión nominal*) vs ϵ_n (*deformación nominal*) según:

$$\sigma_n = \frac{P}{BW} \quad (3.3)$$

$$\epsilon_n = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.4)$$

Donde:

- P: Carga aplicada sobre la probeta
- B,W: Dimensiones características de la probeta ensayada (Fig. 2.3)
- ΔL : Elongación
- L_0 : Distancia inicial entre cuchillas del extensómetro

El valor de la tensión de fluencia de los materiales a altas velocidades de deformación (condiciones dinámicas de carga) se obtuvo por extrapolación utilizando la correlación propuesta por **Eyring**, que predice una relación lineal entre $\frac{\sigma_y}{T}$ y $\log \dot{\epsilon}_y$:

$$\frac{\sigma_y}{T} = \left(\frac{2}{V^*} \right) \left[\frac{\Delta H}{T} + 2,303R \log \left(\frac{\dot{\epsilon}_y}{\dot{\epsilon}_0} \right) \right] \quad (3.5)$$

Donde:

- σ_y : Tensión de fluencia del material
- $\dot{\epsilon}_y$: Velocidad de deformación

- T: Temperatura absoluta
- R: Constante universal de los gases
- ΔH : Energía de activación
- V^* : Volumen de activación
- $\dot{\epsilon}_0$: Constante característica del material

Asumiendo como válida esta relación se efectuó la extrapolación de valores de tensión de fluencia a partir de valores obtenidos en otros ensayos de tracción a distintas velocidades de desplazamiento de travesa (1, 10 y 50 *mm/min*).

3.2.2. Ensayo Charpy

El ensayo Charpy es un ensayo de impacto que permite conocer el comportamiento de un determinado material frente a sollicitaciones severas. En este trabajo se empleó un equipo *RESIL 25 CEAST* como el que puede observarse en la figura 3.2. El equipo está conectado a una tarjeta de adquisición de datos en una computadora, y esto permite obtener un registro de la variación de la fuerza ejercida por el péndulo en función de su desplazamiento, para toda la duración del ensayo. Los ensayos se realizaron sobre probetas prismáticas (figura 2.6), a una velocidad de sollicitación de 1 *m/s*.

A partir de las curvas *carga-desplazamiento* ($P - d$), se calculó para cada probeta la **energía total absorbida durante el ensayo de impacto**, según:

$$U = \int P dx$$

Esta energía es la necesaria para romper por impacto un área igual a:

$$A_{res} = B(W - a_0)$$

Como el valor de U depende directamente de las dimensiones de la probeta ensayada, se calculó para cada material la resistencia al impacto



Figura 3.2: Equipo utilizado para el ensayo de Charpy instrumentado, conectado al ordenador.

según:

$$R_i = \frac{U}{A_{res}}$$

Este parámetro involucra las energías necesarias para generar un defecto agudo (iniciación) y para la propagación de ese defecto. Sirve para comparar de manera cuantitativa la resistencia al impacto de distintos materiales y establecer un ranking". Si bien es sabido que la resistencia al impacto Charpy no es una propiedad intrínseca de los materiales, es un parámetro muy utilizado en la industria ya que permite una comparación efectiva entre distintos materiales.

3.3. Evaluación del comportamiento a fractura

3.3.1. Ensayo de fractura

Se realizaron ensayos de flexión en 3 puntos para caracterizar el comportamiento a fractura de los distintos materiales empleando probetas de

geometría SE(B) con entalla aguda y con entalla roma (figuras 2.4 y 2.5). Estos ensayos se efectuaron a temperatura ambiente bajo condiciones cuasi-estáticas y dinámicas de carga.

Los ensayos cuasi-estáticos se llevaron a cabo en una máquina INSTRON 4467 a una velocidad de desplazamiento de travesa de 2 mm/min . Los ensayos se frenaron externamente de manera de detener la propagación de la fisura.

Los ensayos de impacto se realizaron en una máquina instrumentada tipo *falling weight* FRACTOVIS CEAST MOD. Se impuso una velocidad inicial del percusor de 1 m/s y se usó una masa de $13,6 \text{ Kg}$. Los ensayos de impacto no se interrumpieron externamente, de manera que se produjo la rotura total de las probetas.

A partir de ambos tipos de ensayo se obtuvieron curvas Carga-desplazamiento que se procesaron para obtener las Curvas de Resistencia de cada material.

Las curvas carga-desplazamiento obtenidas en impacto no representan necesariamente la respuesta de la probeta, sino que también incluyen los efectos de inercia y resonancia del sistema [16]. Como producto de este efecto, se obtienen señales ruidosas. Para reducir este efecto se probaron dos métodos conocidos: el filtrado numérico y la amortiguación mecánica.

- Filtrado numérico: Se eliminaron las componentes de alta frecuencia del registro empleando un alisado del tipo Savitzky-Golay. Si bien el filtrado numérico reduce el ruido de la señal, presenta algunos riesgos inherentes a su naturaleza. En este método no se pueden diferenciar la componente real de la espuria, por lo cual se puede causar pérdida de información.
- Amortiguación mecánica: Se modificó la superficie de contacto entre el percusor y la probeta, para reducir las oscilaciones de la señal. La amortiguación se consiguió colocando una capa delgada (espesor de $0,7 \text{ mm}$) de una grasa siliconada comercial de consistencia fluida y

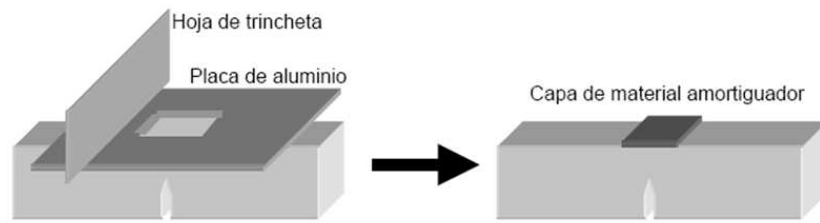


Figura 3.3: Empleo de amortiguación mecánica en los ensayos de fractura en impacto.

esencialmente viscosa, como se muestra en la Figura 3.3. Cuando la capa tiene un espesor suficiente, las oscilaciones se reducen o desaparecen mientras que los valores de fuerza registrados se mantienen. El área bajo la primera parte de la curva corresponde a la energía absorbida por el amortiguador. Esta parte de la energía se restó entonces de la energía total medida, para obtener las verdaderas propiedades de fractura de cada muestra (aunque esta contribución fue despreciable).

3.3.2. Tenacidad a la fractura

Con el fin de determinar la tenacidad a la fractura de los materiales se empleó una metodología basada en la Mecánica de Fractura. La metodología más utilizada para caracterizar materiales poliméricos que exhiben comportamiento dúctil es la Integral J [23]. Esta metodología, basada en la Mecánica de Fractura Elástica No-Lineal, se utiliza en aquellos casos donde la curva Carga-desplazamiento no es lineal. Generalmente esto ocurre en presencia de una deformación plástica importante en el vértice de la fisura y cuando se produce un crecimiento de fisura estable [20]. El valor de la Integral J puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$J = \eta \frac{U}{B(W - a)} \quad (3.6)$$

Donde:

- U : Energía
- B : Espesor de la probeta.
- W : Ancho de la probeta.
- a : Longitud de la fisura.
- η : Factor geométrico de calibración. ¹

A partir de esta ecuación, se construye la llamada Curva de Resistencia del material "J-R", que representa la variación de J con respecto al avance de fisura Δa . La tenacidad a la fractura se determinó empleando un parámetro de pseudo-iniciación, $J_{0,2}$, que es el valor de la integral J a $0,2 \text{ mm}$ de crecimiento total de fisura, de acuerdo a la propuesta de Hale y Ramsteiner [33]. El valor de $J_{0,2}$ es válido si:

$$J_{0,2} \leq J_{max}$$

donde $J_{max} = B\sigma_y/20$

σ_y es el valor de la tensión de fluencia determinada en un ensayo de tracción uniaxial de baja velocidad. Sin embargo, para condiciones de impacto este límite suele ser innecesariamente restrictivo y se sugiere emplear la tensión de fluencia evaluada al mismo tiempo de falla.

Método multimuestra

El método más ampliamente usado para contruir la curva $J-R$ es el denominado método multimuestra [19] y se procede siguiendo los siguientes pasos:

1. Se efectúa una serie de ensayos de flexión en 3 puntos en diferentes probetas con entalla aguda, interrumpiendo el ensayo para diferentes valores de avance de fisura en cada caso.

¹Para la geometría SE(B) adoptada ($a/W = 0,5$ y $W = 2B$) $\eta_{elstico} = \eta_{plstico} = 2$.

2. Se mide el valor de Δa alcanzado en cada caso, y se calcula el valor de U como el área encerrada bajo la curva carga-desplazamiento.
3. Con U y Δa , se calcula finalmente el valor de J según la ecuación 3.6.
4. Por último, se construye la curva J vs Δa .

Este método posee la desventaja de requerir un gran número de probetas, y de la necesidad de frenar el ensayo en distintos valores de avance de fisura. Esto último no es trivial: en condiciones de impacto, es prácticamente imposible detener externamente el ensayo antes de la fractura final de la probeta.

Método "Spb"

Existe también un método alternativo para construir la Curva J-R, que presenta la ventaja de requerir un número significativamente menor de ensayos. Este método fue denominado S_{pb} por Cassanelli y colaboradores [24]. El mismo permite inferir la longitud de la fisura mediante la comparación de dos registros de carga desplazamiento ($P - v$) obtenidos de una probeta con entalla aguda ("Precracked." "Sharp notched") y otra con entalla tipo roma ("Blunt notched").

El método se basa en la propiedad de separabilidad de la carga, y se ha utilizado con éxito para construir curvas J-R de metales [26] y polímeros en condiciones cuasi-estáticas [24] y de impacto [27].

Si la propiedad de separabilidad de variables es válida, la carga se puede escribir como el producto de dos funciones: una relacionada con la geometría $G(a/W)$ y otra con las propiedades de deformación del material $H(a/W)$ [24]:

$$P = G\left(\frac{a}{W}\right) H\left(\frac{v}{W}\right) \quad (3.7)$$

Donde a es la longitud de fisura, ν es el desplazamiento y W es la longitud característica de la probeta. El parámetro S_{pb} se define como el cociente a igual desplazamiento entre la carga registrada (P) de una probeta con entalla tipo aguda (subíndice p) que propaga de manera estable y otra tipo roma (subíndice b) que no propaga [28]. Así:

$$S_{pb} = \frac{P_p(a_p, \nu)}{P_b(a_b, \nu)} \Big|_{\nu} = \frac{G_p \left(\frac{a}{W} \right) H_p \left(\frac{\nu}{W} \right)}{G_b \left(\frac{a}{W} \right) H_b \left(\frac{\nu}{W} \right)} \Big|_{\nu} \quad (3.8)$$

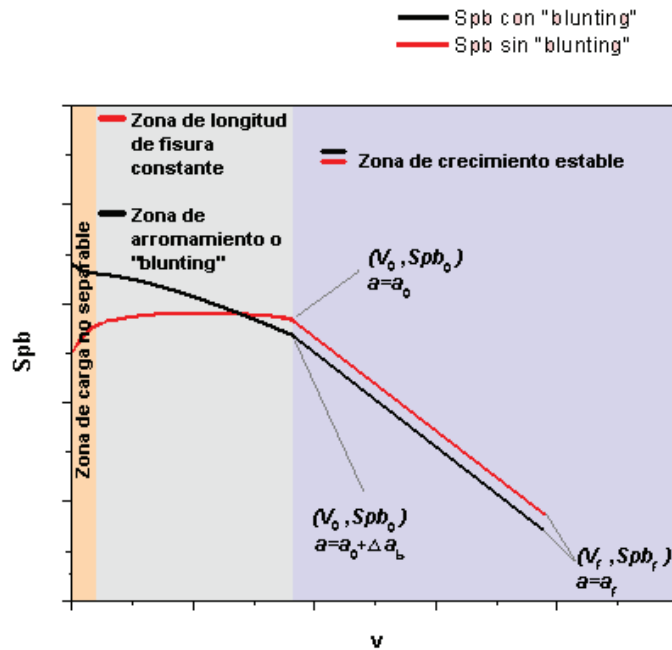


Figura 3.4: Esquema de la metodología S_{pb}

Generalmente, el parámetro S_{pb} presenta una zona constante que corresponde al rango de desplazamientos para el cual no hay propagación estable de fisura, seguido por una zona de pendiente negativa que corresponde a la etapa de crecimiento estable. El punto en el cuál ocurre esta transición se lo denomina (ν_0, S_{pb_0}) . También se ha mostrado que si existe crecimiento por arromamiento de fisura ("blunting") considerable, el regis-

tro de S_{pb} ya no presenta una zona constante sino que presenta un cambio de pendiente. Esto se observa porque no existe una zona sin crecimiento de fisura (longitud de entalla constante) [29].

Para dos probetas del mismo material e igual geometría, a igual desplazamiento, las funciones de deformación $H\left(\frac{\nu}{W}\right)$ son idénticas y por lo tanto, S_{pb} sólo dependerá de $G\left(\frac{a}{W}\right)$:

$$S_{pb} = \frac{G_p\left(\frac{a}{W}\right)}{G_b\left(\frac{a}{W}\right)} \Big|_{\nu} \quad (3.9)$$

Generalmente se asume que la función geométrica $G\left(\frac{a}{W}\right)$ tiene la forma de ley de la potencia [30]:

$$G = C \left(\frac{a}{W}\right)^m \quad (3.10)$$

y entonces, como la constante C para ambas probetas es la misma por tratarse del mismo material [31], se tiene:

$$a_p = a_b S_{pb}^{1/m} \quad (3.11)$$

siendo a_p la longitud de fisura de la probeta con entalla aguda y a_b la longitud de fisura de la probeta con entalla roma. Si se conoce el valor de m , es posible inferir el crecimiento de fisura a_p para cada punto del registro $P - \nu$, y entonces es posible determinar la curva $J - R$.

El coeficiente m se puede determinar mediante regresión lineal aplicando logaritmo a ambos miembros de la ecuación 3.11, si se dispone de más de un punto (a, S_{pb}) . En ese caso se tiene:

$$\log S_{pb} = \frac{1}{m} \log \left(\frac{a_p}{a_b}\right) \quad (3.12)$$

Se puede disponer de tres puntos de calibración: el inicial, el final y el teórico. Si el material no presenta crecimiento por "blunting", el punto inicial corresponde a la longitud inicial de fisura medido experimentalmente

(a_0) y al valor de S_{pb0} . Por el contrario, si existe crecimiento por "blunting", el valor de S_{pb0} está asociado a la longitud inicial de entalla (a_0) más el crecimiento por "blunting" (Δa_b) determinado a partir de:

$$\Delta a_b = \frac{J_0}{2\sigma_y} \quad (3.13)$$

El punto final corresponde a la longitud de fisura medida experimentalmente al terminar el ensayo (ver sección 3.3.2) y el último valor de S_{pb} .

En los ensayos de impacto, es prácticamente imposible detener el ensayo antes de que la probeta se rompa completamente, por lo tanto no se dispone del punto de calibración final. Se puede agregar un punto teórico al cálculo. Si el ensayo se extendiera hasta que la fisura propague y alcance la longitud de la entalla roma, entonces el valor del S_{pb} sería igual a 1. La tabla 3.1 resume todos los valores que se utilizan para hallar los puntos de calibración en cada caso.

Punto inicial (sin blunting)	Punto inicial (con blunting)	Punto final (solo cuasiestático)	Punto teórico
$\begin{cases} S_{pb} = S_{pb0} \\ a = a_0 \end{cases}$	$\begin{cases} S_{pb} = S_{pb0} \\ a = a_0 + \Delta a_b \end{cases}$	$\begin{cases} S_{pb} = S_{pbf} \\ a = a_f \end{cases}$	$\begin{cases} S_{pb} = 1 \\ a = a_b \end{cases}$

Tabla 3.1: Valores utilizados en el cálculo de los puntos de calibración para el método S_{pb}

Construcción de la Curva J-R

Para determinar la curva J-R se desarrolló un software que a partir de los datos obtenidos en los ensayos de flexión de las probetas con entalla roma y aguda genera el registro S_{pb} calculando el cociente de las cargas de ambas probetas a igual desplazamiento. A partir de la curva S_{pb} se determina el valor de desplazamiento a partir del cual comienza la propagación de fisura en cada caso. Ingresando este dato y la longitud final de fisura (excepto en los ensayos de impacto) además de las dimensiones de las

probetas, el software determina mediante regresión lineal el valor de m y posteriormente la longitud de fisura para cada desplazamiento.

Los valores de J se determinan a partir de:

$$J = J_0 \left[1 - \frac{0,5\Delta a}{W - a_0} \right] \quad (3.14)$$

Donde:

$$J_0 = \frac{2U}{B(W - a_0)}$$

U es la energía de fractura, la cuál es determinada calculando el área bajo la curva carga - desplazamiento de la probeta aguda para cada valor de desplazamiento.

Por último, el software genera un archivo de salida con la tabla de valores finales de J y Δa .

3.3.3. Determinación experimental del crecimiento de fisura (Δa)

La longitud inicial de la fisura se pudo determinar de manera relativamente sencilla a partir de la inspección de la superficie de fractura o del canto de la probeta. Como ya se mencionó, en los ensayos de fractura llevados a cabo en condiciones estáticas de carga, el avance del crecimiento estable de fisura se detuvo externamente. La determinación experimental de este crecimiento estable no resultó trivial, y para ello, se probaron distintos métodos propuestos en la literatura [19] en el HIPS comercial.

- Fracturar la probeta a alta velocidad (4,5 m/s y temperatura ambiente).
- Fracturar la probeta en impacto, bajo condiciones criogénicas (4,5 m/s y sumergida en aire líquido).
- Inyectar tinta penetrante en la fisura.
- Realizar cortes transversales de la probeta para medir el Δa

Las probetas post-fracturadas a alta velocidad, ya sea a temperatura ambiente o en condiciones criogénicas, no revelaron una diferencia apreciable en la morfología de la superficie de fractura de la zona de crecimiento estable y de la zona de crecimiento catastrófico, como para poder discernir el Δa , a pesar de haber sido observadas por microscopía óptica a varios aumentos.

La inyección de tintas penetrantes no logró delimitar el frente de propagación de la fisura. Esto puede deberse a que en materiales que presentan crazing como el HIPS, la tinta difunde hacia dentro de los crazes "haciendo difuso el frente de propagación. El corte de secciones transversales, seguido del pulido y la observación por microscopía óptica, resultó ser un método muy adecuado, que reveló claramente el Δa .

Finalmente, se decidió medir el Δa por un único corte transversal en la sección media de la probeta, de manera de adoptar el máximo valor de crecimiento estable de fisura. Nótese que el perfil suele ser parabólico por el cambio de estado triaxial de tensión (deformación plana) en el centro de la probeta a tensión plana en los cantos. En el caso del HIPS comercial, el perfil era prácticamente plano.

3.4. Interpretación de los mecanismos de deformación y aumento de tenacidad

3.4.1. Ensayo de flexión en 4 puntos con doble entalla

El ensayo de flexión en 4 puntos presenta la particularidad de someter un sector definido de la probeta ensayada a un momento flector constante e idéntico en cada uno de los puntos de ese sector. Haciendo uso de este principio, distintos investigadores han utilizado una variante del ensayo de flexión en 4 puntos como herramienta para la generación de zonas plásticas *frescas* en el material. Esto es, una zona afectada por deformación plástica

pero donde *no se ha producido propagación alguna de fisura*. El proceso es sencillo: Se somete una probeta (figura 2.7) con *dos entallas de la misma longitud* a un ensayo de flexión en 4 puntos, y de este modo se garantiza que en el vértice de ambas fisuras los esfuerzos de sollicitación sean prácticamente idénticos. Además, la distancia entre entallas se elige cuidando que las zonas plásticas generadas durante el ensayo no lleguen a superponerse e interactuar entre sí. De este modo, al producirse la propagación de una de las fisuras, se pueden estudiar los mecanismos de deformación y los micromecanismos de aumento de tenacidad que tuvieron lugar en el material al observar mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica la zona plástica *fresca* que se ha creado en el vértice de la fisura que quedó sin propagar. En este trabajo se realizaron ensayos de flexión en 4 puntos en una máquina universal de ensayos INSTRON 4467, empleando una velocidad de avance de los extremos de $2\text{mm}/\text{min}$

3.4.2. Ensayo Low Blow

En el ensayo de Low Blow puede obtenerse información acerca de los mecanismos de deformación ocurridos en el material al ser sometido a una sollicitación en impacto. Se somete una probeta (figura 2.4) a una energía de impacto suficiente para inducir deformación plástica en el vértice de la fisura sin provocar el crecimiento de la misma. De este modo, se genera una zona plástica *fresca* equivalente a la mencionada en el inciso anterior. Mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica pueden apreciarse los mecanismos de deformación que han tenido lugar en la zona deformada del material sollicitado en impacto. Los ensayos Low Blow se realizaron en un equipo de impacto instrumentado tipo *peso que cae* ("falling weight") a velocidades inferiores a $0,5\text{m}/\text{s}$.

3.4.3. Microscopía óptica (OM)

La técnica consiste en cortar bloques conteniendo las zonas frescas de deformación, que posteriormente se embeben en resina poliéster que cura a temperatura ambiente y una vez curadas se pulen hasta exponer el plano medio.

Estas superficies se observaron por microscopía óptica de reflexión revelando características de las zonas de daño. Para ello se usó un microscopio LEICA

3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las superficies de fractura de las probetas SE(B) se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las mismas se recubrieron con una película de Au-Pd de aproximadamente 300 Angstrom y se observaron en un microscopio JEOL JSM-6460LV a diferentes aumentos.

3.4.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las muestras obtenidas de las zonas frescas de deformación en condiciones estáticas y dinámicas se han enviado a analizar por microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el fin de terminar de dilucidar la secuencia de micromecanismos responsables del aumento de tenacidad en los HIPS experimentales de la serie A. Las condiciones de preparación de muestra son las mismas que las empleadas en la caracterización morfológica.

Aún no se cuenta con los resultados debido a la gran dificultad experimental de esta técnica, pero estarán disponibles en un futuro para completar los datos y el esclarecimiento del problema que concierne a este trabajo.

Capítulo 4

Resultados

Los 12 materiales fueron solicitados en tracción con el objeto de obtener la curva $\sigma - \epsilon$. A partir de estos resultados se seleccionaron los materiales presumiblemente más tenaces para los cuales se determinó el comportamiento al impacto (ensayo Charpy) y se analizó su microestructura. Posteriormente se determinó el comportamiento a fractura y comenzaron a interpretarse los micromecanismos de deformación.

4.1. Comportamiento tensión-deformación

Las figuras 4.1 a 4.4 muestran las curvas tensión-deformación ($\sigma - \epsilon$) obtenidas en los ensayos de tracción uniaxial.

Los parámetros mecánicos obtenidos de estos ensayos se muestran en las tablas 4.1 y 4.2.

4.1.1. Análisis de resultados: Serie A

Las curvas $\sigma - \epsilon$ obtenidas para los materiales de la serie A, muestran que **el contenido de goma es el factor de mayor injerencia en el comportamiento $\sigma - \epsilon$ de los materiales**. Se observa en todos los casos que los materiales con un contenido de goma de 12 % presentan un comportamiento más dúctil que sus análogos con 8 % de goma, independientemente del contenido de AN. Todos los materiales con 12 % de goma muestran una

gran capacidad de elongación. Cuando el porcentaje de goma aumenta de 8 % a 12 %, se produce en todos los casos una caída importante en los valores de tensión de falla y módulo de Young, y aumenta de manera notoria la deformación a rotura.

Para el mismo contenido de elastómero, podemos apreciar que el aumento de la concentración de AN de un 0 % a un 2 % ocasiona una marcada disminución en los valores de módulo elástico. Esa tendencia se revierte al aumentar el tenor de AN hasta un 6 % y el módulo vuelve a aumentar. El efecto del AN sobre la tensión de falla y la elongación a la rotura no es el mismo en los materiales de la subserie A_8 que en aquellos de la A_{12} : Mientras que en la subserie A_8 la tensión de falla decrece continuamente con el aumento de la concentración de AN, los materiales de la subserie A_{12} muestran un aumento de la tensión de falla cuando el tenor de AN asciende de 2 % a 6 %. En cuanto a la deformación de rotura, se ve que esta aumenta notoriamente con el agregado de un 2 % de AN en la subserie A_8 , pero parece no verse afectada cuando el contenido de elastómero es mayor.

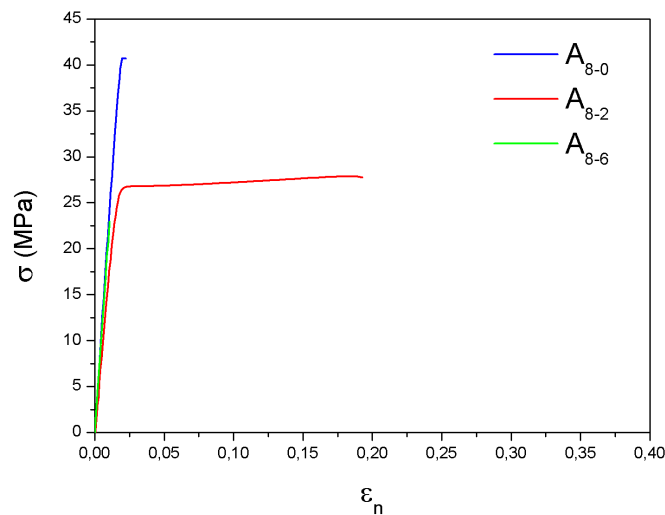
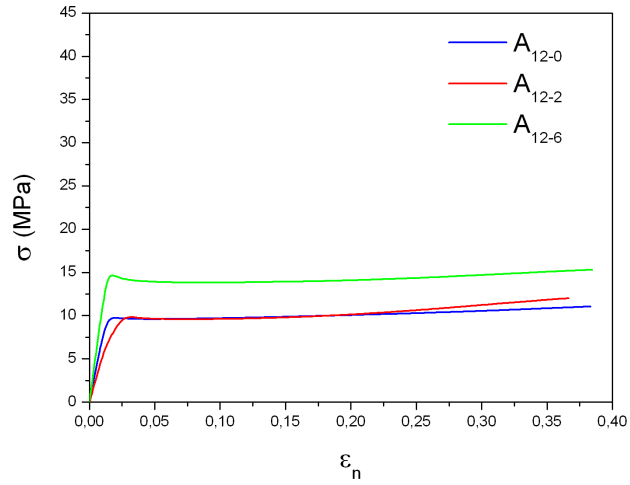


Figura 4.1: Comportamiento a la tracción de los materiales A_{8-0} , A_{8-2} y A_{8-6}

Figura 4.2: Comportamiento a la tracción de los materiales A_{12-0} , A_{12-2} y A_{12-6}

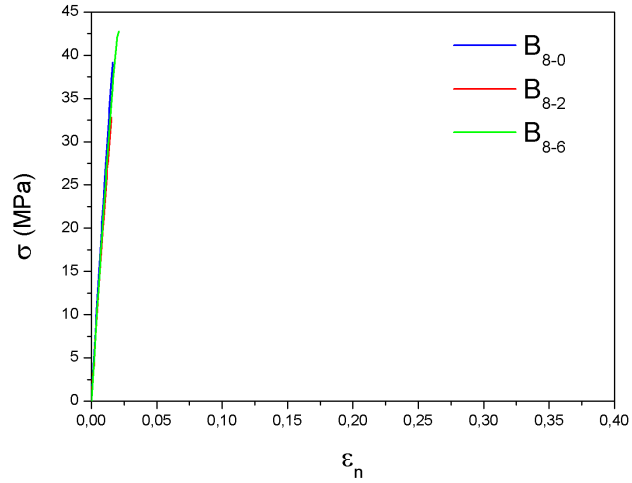
Material	E (GPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_b
A_{8-0}	$2,11 \pm 0,183$	$38,11 \pm 1,3$	$0,02 \pm 0,001$
A_{8-2}	$1,73 \pm 0,09$	$27,04 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,06$
A_{8-6}	$2,02 \pm 0,207$	$21,75 \pm 1,68$	$0,01 \pm 0,0004$
A_{12-0}	$0,74 \pm 0,02$	$10,75 \pm 0,9$	$0,38 \pm 0,01$
A_{12-2}	$0,47 \pm 0,002$	$9,55 \pm 0,3$	$0,32 \pm 0,06$
A_{12-6}	$1,10 \pm 0,12$	$13,64 \pm 0,21$	$0,38 \pm 0,05$

Tabla 4.1: Propiedades mecánicas obtenidas a partir de ensayos de tracción uniaxial para la serie A

4.1.2. Análisis de resultados: Serie B

Los materiales de la serie B presentan un comportamiento análogo a los de la serie A: El contenido de elastómero es el factor que afecta en mayor medida el comportamiento de los materiales. Todos los materiales con 8 % de goma presentan comportamiento frágil. Si bien soportan los mayores valores de tensión, solo deforman en el rango elástico rompiendo a bajas deformaciones. Al aumentar el porcentaje de goma de 8 % a 12 %, en todos los casos disminuyen el módulo de Young y la tensión de falla mientras que la deformación de rotura aumenta. Puede apreciarse que todos los materiales de la serie B presentan valores de módulo mayores que sus análogos de la serie A, debido al menor contenido de butadieno presente en el copolímero empleado como refuerzo.

De manera análoga que para la serie A, se ve que a igual contenido de goma un agregado de 2 % de AN ocasiona una disminución del módulo de Young que luego se revierte al aumentar el tenor de AN hasta 6 %. De todos modos, las variaciones no son tan grandes como las observadas en la serie anterior. La misma tendencia se observa para el efecto del AN sobre la tensión de falla y la deformación de falla: Un agregado de 2 % de AN produce una caída en los valores de éstos parámetros, pero un posterior agregado de AN hasta un valor de 6 % vuelve a aumentar los valores. Sin embargo, la tenacidad de los materiales de la serie B es significativamente menor que los de la serie A y sólo el material B_{12-0} presenta una deformación a rotura comparable a la de los materiales con 12 % de goma.

Figura 4.3: Comportamiento a la tracción de los materiales B_{8-0} , B_{8-2} y B_{8-6}

Material	E (GPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_b
B_{8-0}	$2,4 \pm 0,16$	$35,10 \pm 5,8$	$0,015 \pm 0,002$
B_{8-2}	$2,29 \pm 0,037$	$31,47 \pm 1,96$	$0,014 \pm 0,0014$
B_{8-6}	$2,35 \pm 0,02$	$40,41 \pm 3,36$	$0,02 \pm 0,0028$
B_{12-0}	$1,6 \pm 0,059$	$19,99 \pm 0,138$	$0,18 \pm 0,012$
B_{12-2}	$1,51 \pm 0,141$	$17,88 \pm 1,04$	$0,03 \pm 0,006$
B_{12-6}	$1,64 \pm 0,125$	$19,21 \pm 1,15$	$0,04 \pm 0,006$

Tabla 4.2: Propiedades mecánicas obtenidas a partir de ensayos de tracción uniaxial para la serie B

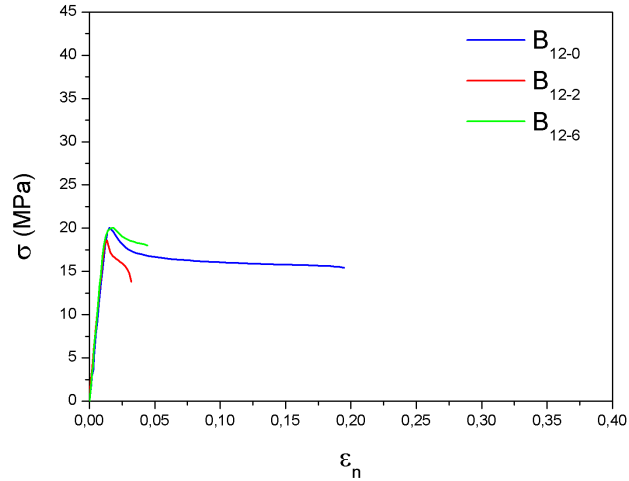


Figura 4.4: Comportamiento a la tracción de los materiales B_{12-0} , B_{12-2} y B_{12-6}

4.1.3. Elección de los materiales con mejor balance de propiedades

El análisis de los resultados de los ensayos de tracción uniaxial sugiere que no existe una correlación sencilla entre el agregado de AN y la mejora o detrimento de las propiedades mecánicas. Aparentemente el agregado de distintos porcentajes de AN genera materiales con distintas microestructuras que resultan responsables de las diferencias en el comportamiento mecánico observado. El efecto del AN pareciera ser dependiente del contenido de goma utilizado y del contenido de butadieno presente en el copolímero SB de formulación.

La evaluación mecánica de los 12 materiales se encuentra fuera del alcance de este proyecto. Por lo tanto se decidió analizar exclusivamente la **serie A** de manera de tener una buena ventana experimental variando sistemáticamente el contenido de AN y el porcentaje de SB. Esta selección se hizo teniendo en cuenta que la serie A exhibía una mejor prestación durante el ensayo $\sigma - \epsilon$.

4.2. Impacto Charpy

Las curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de impacto Charpy (normalizadas por el área inicial resistente de cada probeta) se muestran en las figuras 4.5 y 4.6. Los valores de resistencia al impacto para cada material se resumen en la tabla 4.3.

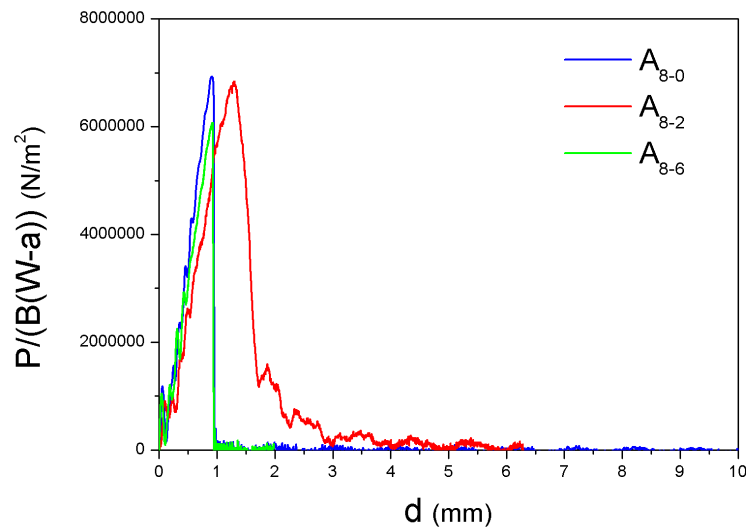


Figura 4.5: Curvas $P - d$ normalizadas para los materiales A_{8-0} , A_{8-2} y A_{8-6}

El ensayo de impacto es difícil de interpretar ya que no separa bi-unívocamente la componente de iniciación de la componente de propagación de la fractura. Sin embargo, efectuando una comparación entre los valores de energía obtenidos a partir de los gráficos 4.5 y 4.6 podemos inferir el modo de falla (dúctil o frágil) y establecer un ranking de materiales.

En primer lugar, y a juzgar por la forma de las curvas, se aprecia que los materiales formulados con 12 % de goma presentan un comportamiento que tiende a ser más estable que el de sus análogos con 8 % de goma. Esto indica que, tal como se encontró en el caso de los ensayos de tracción, el

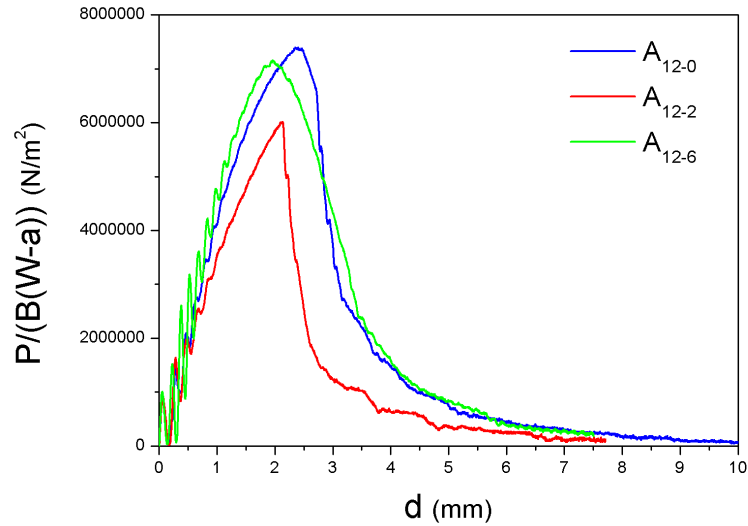


Figura 4.6: Curvas $P - d$ normalizadas para los materiales A_{12-0} , A_{12-2} y A_{12-6}

contenido de elastómero es el factor de mayor incidencia sobre las propiedades al impacto de estos materiales.

En la subserie A_{12} el agregado de un 2% de AN empeora de manera apreciable la resistencia al impacto, pero un posterior agregado hasta 6% da por resultado un material con propiedades al impacto similares (levemente mejores) a las del material sin AN.

Los materiales de la subserie A_8 exhiben resultados distintos: mientras que las curvas de A_{8-0} y A_{8-6} muestran una caída abrupta, que evidencia un proceso de fractura frágil, el material A_{8-2} presenta un valor de R_i mucho mayor y comportamiento dúctil.

Al comparar esta tendencia con la observada en el caso de los ensayos de tracción uniaxial, surge que para la subserie A_8 se repite el incremento de la tenacidad para el material con 2% de AN. Resulta esperable entonces que la incorporación de AN genere en ese caso una microestructura que le confiera al material mejores propiedades al impacto y una tensión de fluen-

Material	R_i (KJ/m ²)	Modo de fractura
A_{8-0}	$3,6 \pm 0,3$	Frágil
A_{8-2}	$7,6 \pm 0,8$	Dúctil
A_{8-6}	$3,3 \pm 0,09$	Frágil
A_{12-0}	$20,8 \pm 1,7$	Dúctil
A_{12-2}	$14,1 \pm 2,1$	Dúctil
A_{12-6}	$22,0 \pm 1,9$	Dúctil

Tabla 4.3: Resumen de los resultados obtenidos para la serie A

cia menor a la del material base sin AN, de acuerdo con lo expresado en el primer capítulo de este trabajo. Por su parte, en la subserie A_{12} se produce el fenómeno opuesto: El material con 2 % de AN presenta las peores propiedades, tanto en tracción uniaxial como en impacto. Esto evidencia que el efecto del AN está en estrecha relación con el contenido de elastómero del material.

4.3. Análisis de las morfologías

En la figura 4.7 se muestran las micrografías obtenidas por TEM para cada uno de los materiales de la serie A:

La tabla 4.4 resume los resultados obtenidos en el análisis de tamaños de partícula y fracción volumétrica de fase dispersa a partir de las micrografías.

Todos los materiales presentan estructuras tipo *salami*. Sin embargo, las partículas de los materiales con 8 % de goma poseen unas pocas inclusiones de poliestireno, asemejándose a una microestructura capsular. Por el contrario, las que contienen 12 % son típicamente estructuras tipo *salami* como las reportadas en la bibliografía. En estas estructuras de tipo *salami*, la estructura de las partículas de la fase dispersa (inclusiones de poliestireno en

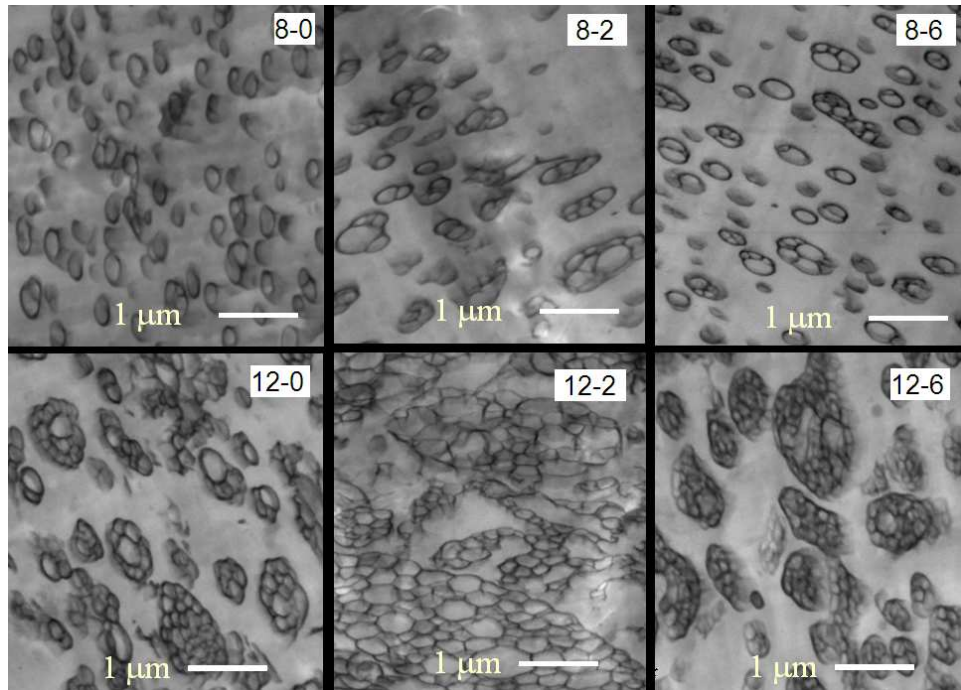


Figura 4.7: Micrografías obtenidas por TEM para la serie A

una matriz de polibutadieno) le confiere al material una fracción volumétrica efectiva de goma que es mayor a la que correspondería a un material con un refuerzo de polibutadieno puro, y de ese modo dos materiales con un mismo contenido másico de goma pueden presentar diferentes fracciones volumétricas efectivas de refuerzo dependiendo de su microestructura (ver Tabla 4.4). **No existe una relación directa entre el contenido de AN y el diámetro promedio de partícula**, lo cual contradice la hipótesis propuesta originalmente por Diaz de León [2]. El AN parece afectar la morfología de manera distinta en cada caso, produciendo aumentos o disminuciones en el tamaño de partícula, así como en el número de inclusiones en las partículas. En el caso particular del material A_{12-2} , el agregado de AN da por resultado una estructura prácticamente co-continua. Para este caso, el tamaño de partícula tal como se definió en las estructuras particuladas carece de sentido. De todos modos, sí es posible medir la fracción volumétrica efectiva

Material	DPP (<i>nm</i>)	Θ_d
A_{8-0}	191	0,20
A_{8-2}	256	0,22
A_{8-6}	185	0,17
A_{12-0}	370	0,30
A_{12-2}	—	0,54
A_{12-6}	416	0,45

Tabla 4.4: Diámetro promedio de partícula y fracción en volumen de fase dispersa, para los materiales de la serie A

de goma en este material. En la subserie A_8 , el agregado de un 2 % de AN genera un aumento en el tamaño de partícula del elastómero, aunque este aumento es mucho menos marcado que en la subserie A_{12} . La diferencia en el tamaño de partícula es mucho más evidente entre los materiales A_{12-2} y A_{12-0} que entre A_{8-2} y A_{8-0} .

Si el contenido de AN asciende a 6 %, se observa una disminución en el tamaño de partícula. Una vez más, la variación de tamaño es más notoria en los materiales con 12 % de refuerzo. Puede apreciarse en la figura 4.7 que el material A_{12-6} no presenta la estructura co-continua característica de A_{12-2} , y en cambio presenta una estructura del tipo *salami* similar a la del material A_{12-0} aunque con un tamaño de partícula algo mayor y con un mayor porcentaje de fase dispersa.

4.3.1. Efecto de la morfología en las propiedades mecánicas

Las figuras 4.8 a 4.10 muestran los valores del módulo de Young, la tensión de falla y la resistencia al impacto Charpy en función del diámetro de partícula.

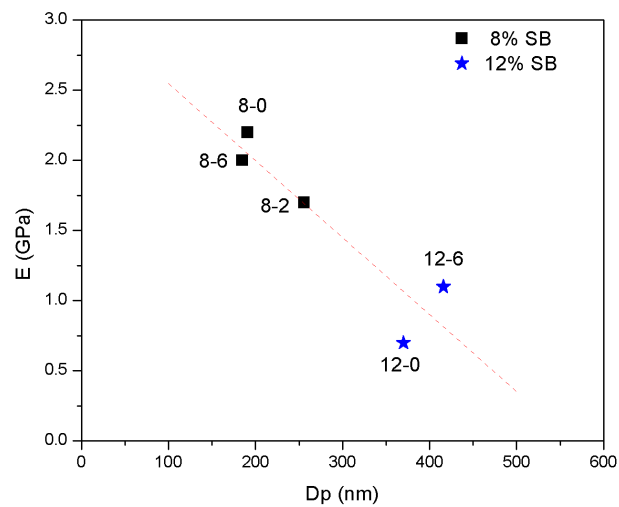


Figura 4.8: Módulo de Young en función del diámetro de partícula

El módulo de Young y la tensión de falla presentan un ajuste decreciente con el tamaño de partícula (figuras 4.8 y 4.9), mientras que la resistencia al impacto Charpy aumenta casi proporcionalmente con el tamaño de partícula, como se ve en la Figura 4.10 (en los 3 casos se ha dejado fuera de análisis al material A_{12-2} por lo antes expuesto respecto de su morfología). Esto coincide con lo reportado en la bibliografía [9] [10] [11] [12].

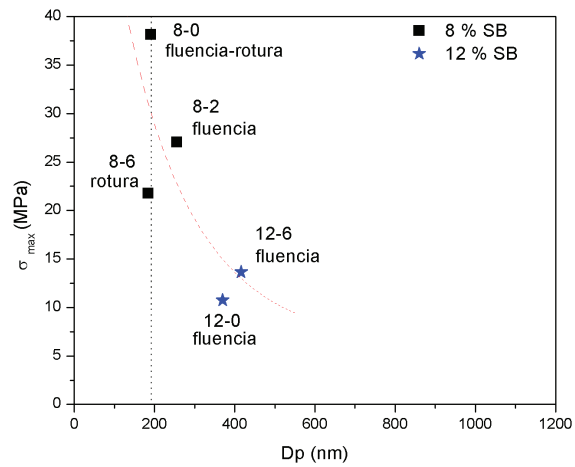


Figura 4.9: Tensión de falla en función del diámetro de partícula

En la figura 4.9 se ha indicado el modo de falla exhibido por cada material en los ensayos de tracción uniaxial. Pareciera existir un valor de diámetro de partícula (aproximadamente 200 *nm*) por debajo del cual el material no presencia fluencia y la rotura se produce de manera frágil.

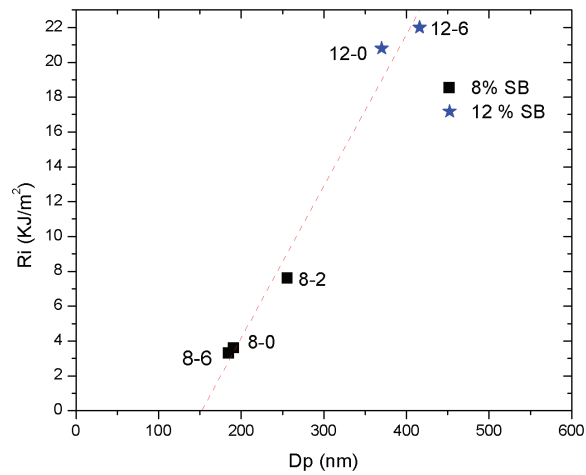


Figura 4.10: Resistencia al impacto Charpy en función del diámetro de partícula

En los gráficos 4.11 a 4.13 las propiedades mecánicas se grafican en función de la fracción volumétrica de fase dispersa.

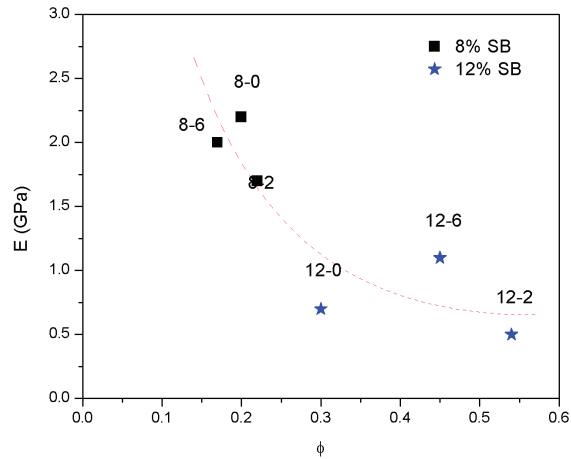


Figura 4.11: Módulo de Young en función de la fracción volumétrica de goma

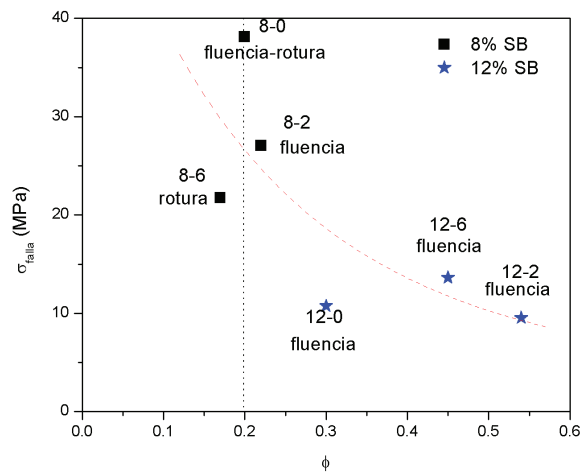


Figura 4.12: Tensión de falla en función de la fracción volumétrica de goma

El módulo de Young y la tensión de falla decrecen en forma no lineal con el contenido de goma. Sin embargo, los datos no pudieron ajustarse con los modelos comúnmente utilizados para este tipo de sistemas, como por ejemplo el modelo de Ishai-Cohen [32].

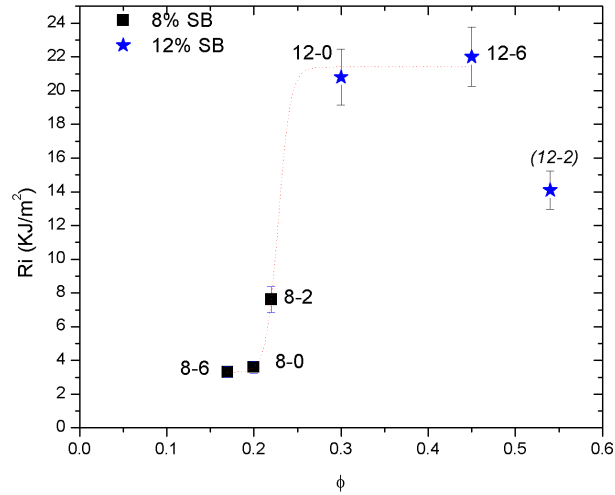


Figura 4.13: Resistencia al impacto Charpy en función de la fracción volumétrica de goma

Por otra parte, la resistencia al impacto Charpy aumenta al aumentar el contenido de goma (figura 4.13), excepto en el caso del material A_{12-2} . Si se deja este material fuera de análisis, puede efectuarse un ajuste de la dispersión de datos utilizando un modelo de transición dúctil-frágil. La figura 4.13 muestra que los valores de resistencia al impacto presentan esta transición para una fracción de goma cercana a 0,25, que se evidencia por un salto en la energía consumida. Aquellos materiales con una mayor fracción volumétrica efectiva de goma se ubican en la parte superior de la curva de transición.

4.3.2. Efecto del acrilonitrilo sobre la resistencia al impacto

La figura 4.14 muestra el efecto del agregado de AN sobre la resistencia al impacto Charpy para las subseries A_8 y A_{12} . En dicha figura se aprecia que la hipótesis formulada por Diaz de León [2] no se cumple en este caso: La resistencia al impacto no mejora necesariamente al aumentar el tenor de AN, y además el comportamiento observado depende del contenido de copolímero de la formulación. Mientras que en la subserie A_8 un 2 % de AN produce los mejores resultados, en la subserie A_{12} el valor más elevado de Ri corresponde al material con 6 % de AN. En contrapartida, un 2 % de AN conduce a los peores resultados en la subserie A_{12} .

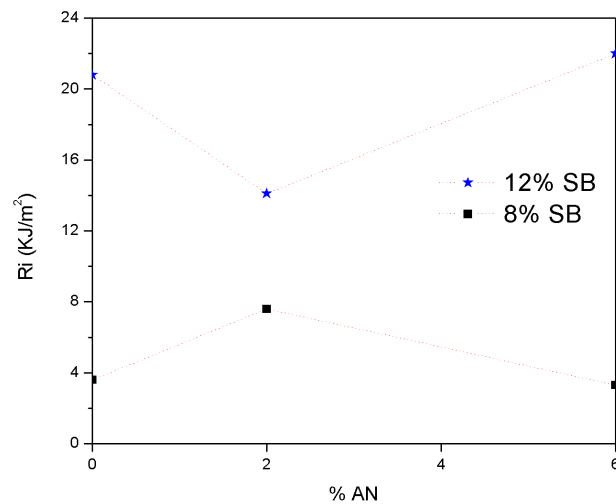


Figura 4.14: Resistencia al impacto Charpy en función del contenido de AN

4.4. Respuesta a la fractura

4.4.1. Validación de la metodología S_{pb} con HIPS comercial

En la Figura 4.15 se muestran un par de curvas típicas carga-desplazamiento obtenidas en ensayos estáticos en flexión en tres puntos sobre HIPS comercial para una probeta con entalla aguda y otra con entalla roma. Se observa que en las probetas con entalla aguda, al comenzar el ensayo su vértice se arroma, y esto corresponde a la primera parte de la curva. Cerca del máximo comienza la propagación estable que provoca un descenso de la carga y esto continúa durante el resto del ensayo. Las probetas con entalla roma tienen la particularidad de que no presentan propagación de fisura. Esto se corresponde con un valor constante de la carga hasta altos valores de desplazamiento.

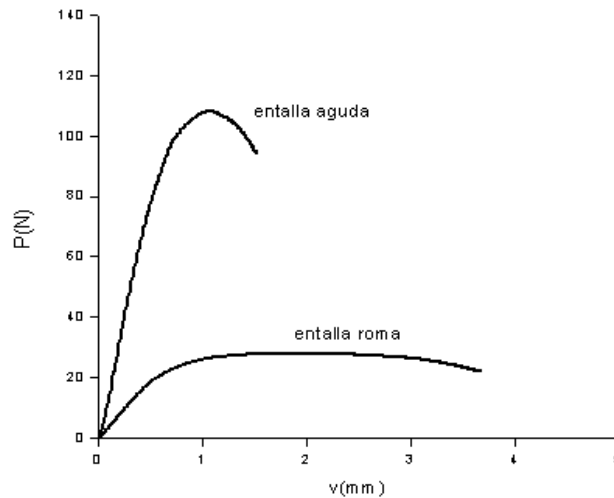


Figura 4.15: Ejemplos de ensayos de flexión estáticos de HIPS comercial para probetas con entalla roma y aguda.

A partir de estos ensayos, y aplicando la metodología del S_{pb} empleando los tres puntos de calibración se obtuvo la curva J-R que se muestra en

la Figura 4.16. Los puntos se ajustaron mediante una función del tipo *ley de la potencia* ($y = ax^b$) y se trazó la recta que representa el crecimiento por arromamiento del vértice de la fisura ("blunting line"). A partir de esta curva se determinó el valor de tenacidad a la fractura ($J_{0,2}$), que se reporta en la tabla 4.5.

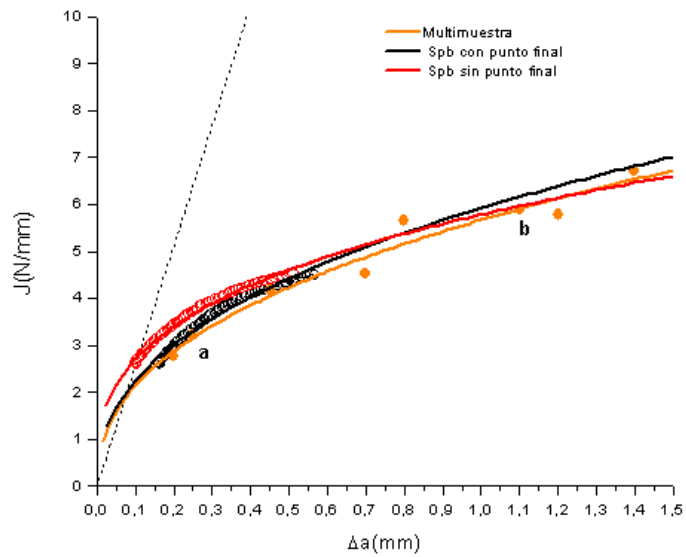


Figura 4.16: Comparación de curvas resistentes para HIPS comercial obtenidas con distintas metodologías

Curva	$J_{0,2}(N/mm)$
Multimuestra	2,9
S_{pb} con punto final	3
S_{pb} sin punto final	3,4

Tabla 4.5: Valores de tenacidad a la fractura calculados mediante los distintos métodos

Con el fin de validar los resultados de la metodología S_{pb} se empleó además el método multimuestra. Los puntos $J - \Delta a$ obtenidos a partir de

esta metodología se graficaron también en la figura 4.16. A modo de ejemplo, las curvas carga-desplazamiento correspondientes a los puntos *a* y *b* en dicha figura, se muestran en la figura 4.17. Estas curvas muestran ensayos detenidos a diferentes valores de desplazamiento. Mediante el ajuste con una función del tipo *ley de potencia* de estos puntos se obtuvo la curva de resistencia J-R de la Figura 4.16 y se determinó el correspondiente valor de tenacidad (tabla 4.5). Como puede observarse, las curvas J-R obtenidas mediante el método multimuestra y S_{pb} coinciden y dan prácticamente el mismo valor de tenacidad a la fractura. Si bien un método como el multimuestra es la forma más fiel y aceptada de representar el comportamiento a la fractura [33], el método S_{pb} demuestra ser muy apto. Si se tiene en cuenta el ahorro significativo en tiempo y materiales que éste método presenta respecto al multimuestra, su aplicación resulta sin dudas la mejor opción de acuerdo a los objetivos y las necesidades de este trabajo.

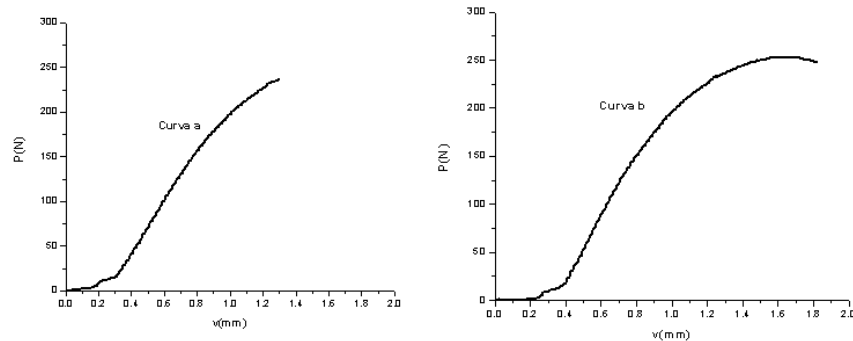


Figura 4.17: Ensayos de flexión estáticos de HIPS comercial a distintos grados de avance

A fines de estimar la validez de esta metodología en impacto, donde se carece del punto de calibración final, se comparó la curva J-R obtenida en condiciones estáticas (estimada usando tres puntos de calibración) con otra sin punto final (Figura 4.16). Se puede observar en dicha figura que la curva obtenida con dos puntos no difiere significativamente de las otras dos.

Por otra parte, al comparar los valores de tenacidad a la fractura obteni-

dos mediante el método multimuestra con aquellos obtenidos por S_{pb} con dos puntos de calibración existe una leve sobreestimación en el valor de $J_{0,2}$.

4.4.2. Caracterización de la tenacidad a la fractura de los HIPS experimentales

Condiciones cuasiestáticas de carga

Se realizaron ensayos de flexión en tres puntos con probetas con entallas agudas y romas para los cuatro materiales elegidos en condiciones cuasiestáticas y dinámicas de carga. En la figura 4.18 se muestran las curvas carga-desplazamiento para los cuatro materiales en condiciones cuasiestáticas de carga.

El comportamiento de las probetas con entalla roma de estos materiales difiere del HIPS comercial. En los materiales experimentales se observa un leve aumento permanente de la carga que puede ser atribuido a endurecimiento por deformación.

A partir de estos ensayos se obtuvieron las curvas S_{pb} que se muestran en la Figura 4.19. La forma de las curvas S_{pb} muestra que en el material A_{12-6} el crecimiento por arromamiento del vértice de la fisura es importante, mientras que en A_{12-0} , A_{12-2} y A_{8-2} es despreciable.

Para estimar el crecimiento de fisura estable, el punto de inicio de la propagación se determinó observando la forma de cada curva de S_{pb} . Para el material A_{12-6} se lo consideró en el cambio de pendiente, mientras que en los materiales sin crecimiento apreciable por arromamiento se lo consideró en el inicio de la caída en la curva S_{pb} .

Las curvas J-R de los cuatro materiales se muestran en la Figura 4.20. El ajuste de la función tipo *ley de la potencia* se hizo considerando los puntos entre el punto de inicio de la propagación tomado en el método S_{pb} y la línea de exclusión de Δa_{mx} propuesto en el protocolo [33] que establece un

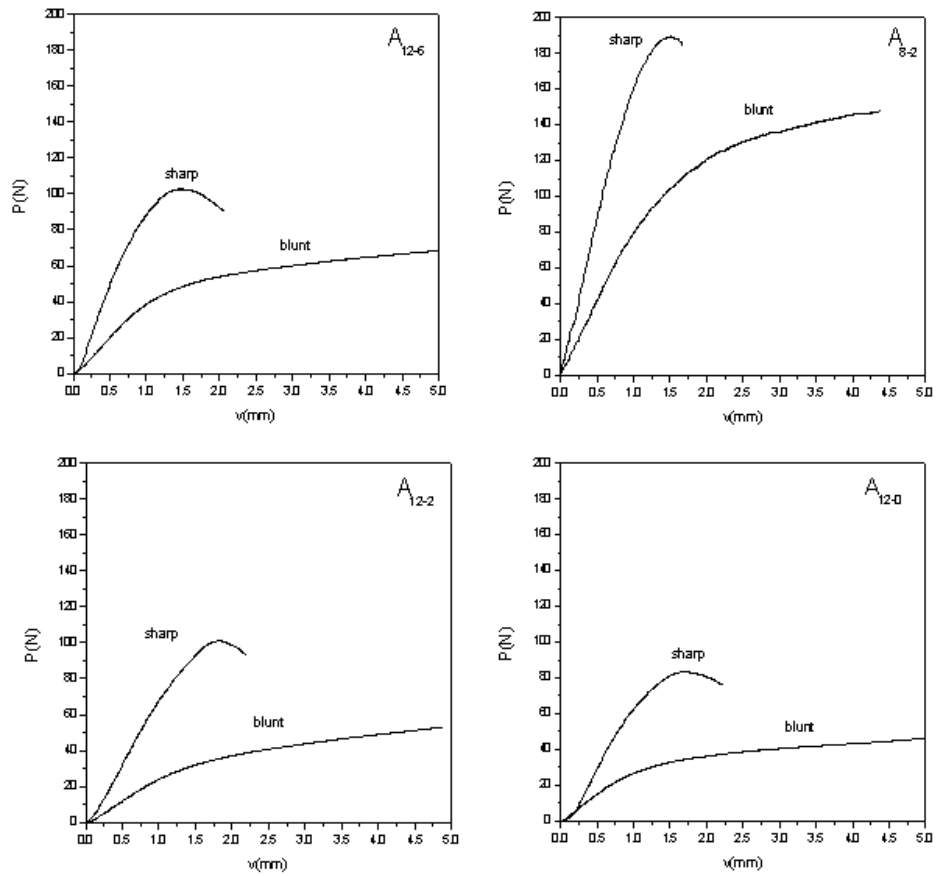


Figura 4.18: Curvas típicas carga-desplazamiento de los ensayos de fractura bajo condiciones cuasiestáticas de carga

valor de crecimiento máximo del 10% del ligamento inicial ($W - a_0$).

Las curvas de resistencia de los cuatro materiales presentan distintas características. El material con menor contenido de PB exhibe la mayor $\Delta J / \Delta a$, lo que significa que una vez iniciada la propagación de la fisura el consumo de energía en el crecimiento estable es considerablemente mayor que para los otros HIPS experimentales.

Los valores de tenacidad a la fractura ($J_{0,2}$) se reportan en la tabla 4.6. Todos los valores determinados resultan válidos de acuerdo al protocolo de plásticos [33]. Para el material A_{12-2} , el valor de $J_{0,2}$ es muy cercano a

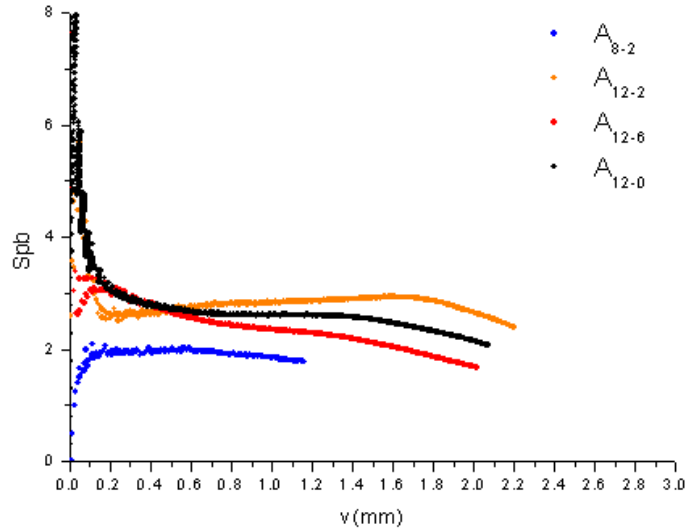


Figura 4.19: Curvas S_{pb} versus desplazamiento bajo condiciones cuasiestáticas de carga

la intersección de la curva estimada con la línea de arromamiento, lo cual no sucede en los otros tres materiales. Esto se debe a la baja tensión de fluencia que presenta el A_{12-2} debido a su estructura de fases co-continuas. Se puede observar que a igual contenido de PB (serie con 12%), el agregado de un 2% de AN aumenta notablemente la tenacidad a la fractura, mientras que mayores agregados de AN no producen un efecto notable. Por otro lado, a igual contenido de AN (2%), el HIPS con mayor contenido de PB presenta una mayor tenacidad a la fractura.

Material	$J_{02}(N/mm)$
A_{12-6}	3,4
A_{12-2}	3,3
A_{12-0}	1,7
A_{8-2}	1,9

Tabla 4.6: Tenacidad a la fractura bajo condiciones cuasiestáticas de carga

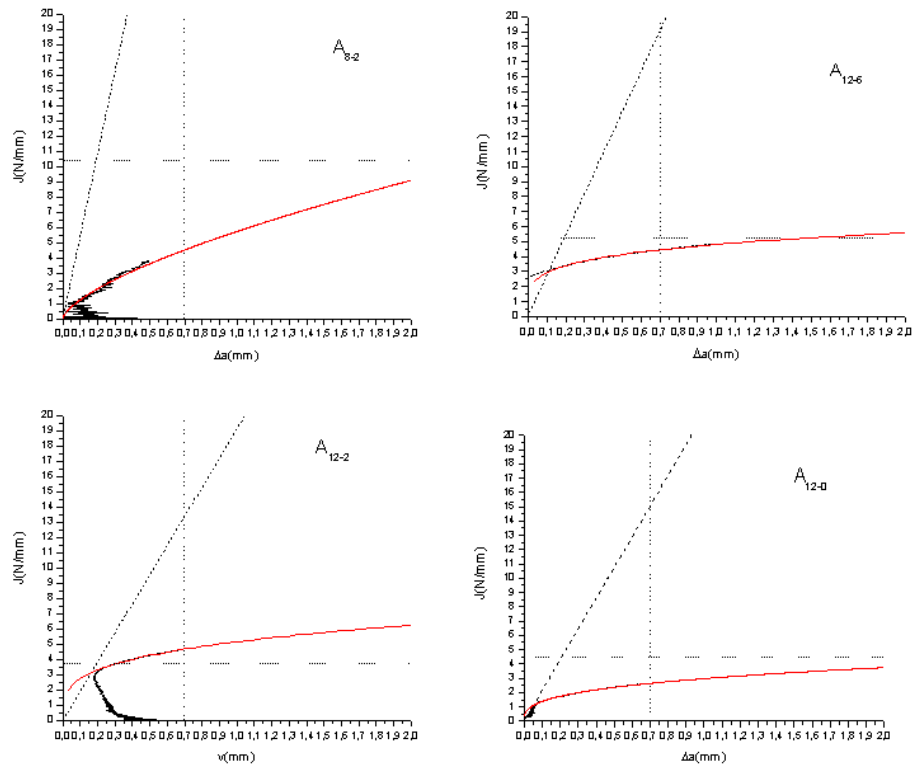


Figura 4.20: Curvas J-R bajo condiciones cuasiestáticas. En línea de puntos se representan los límites de exclusión ($J_{m,x}$ y $a_{m,x}$) establecidos en el protocolo [33].

Condiciones dinámicas de carga

La oscilación de la señal carga-desplazamiento obtenida de la máquina instrumentada es una característica típica de los ensayos de impacto. Estas oscilaciones son mayores, si la masa del impactador es pequeña y la velocidad de ensayo es alta. Las condiciones de ensayo iniciales fueron con la mayor masa posible y a una velocidad de $1m/s$. A pesar de estas precauciones, las oscilaciones superimpuestas fueron de tal magnitud que las curvas resultaron inadecuadas para la aplicación de la metodología del S_{pb} . Por lo tanto, en condiciones dinámicas de carga, se debieron reducir las oscilaciones de la señal (carga-desplazamiento) usando amortiguación mecánica.

A modo de ejemplificar la respuesta en impacto de las probetas SE(B), en la Figura 4.21 se comparan las curvas carga-desplazamiento obtenidas sin amortiguación mecánica, sin amortiguación y con filtrado numérico y con amortiguación mecánica. Se optó por la amortiguación mecánica que carece de los riesgos del filtrado numérico y que conduce a una señal nítida, que resulta adecuada para el Spb.

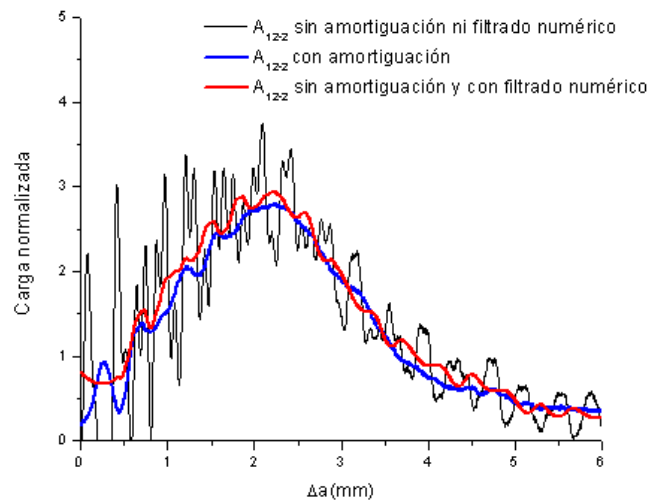


Figura 4.21: Curvas carga-desplazamiento en impacto bajo distintas condiciones de ensayo para el material A_{12-2}

Las curvas carga-desplazamiento con amortiguación mecánica debieron ser modificadas para eliminar la contribución de la capa de grasa como se muestra en la figura 4.22. Esta genera un desplazamiento adicional sin modificar la carga, y un consumo extra de energía que se considera despreciable. Como el espesor de la capa es conocido (entre 0,7 y 1 mm) se puede saber con precisión que porción de la curva corresponde a la amortiguación.

En la figura 4.23 se muestran las curvas carga-desplazamiento para los cuatro materiales obtenidas en impacto ya corregidas. Al igual que en con-

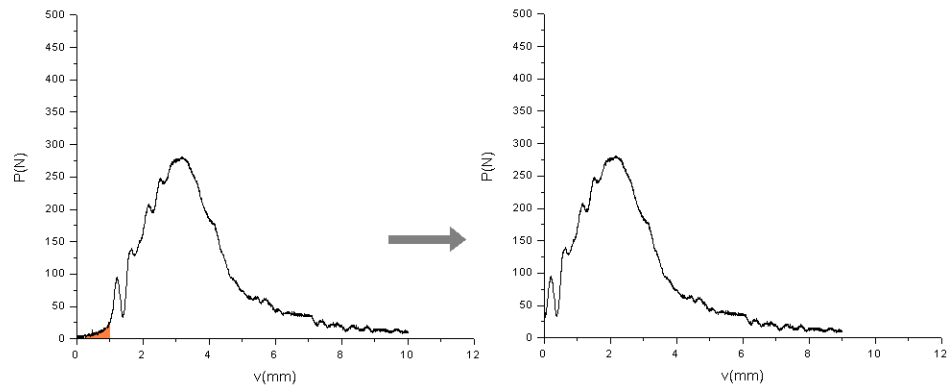


Figura 4.22: Ejemplo de la corrección de las curvas P-d en impacto con uso de amortiguación.

diciones cuasi-estáticas, las curvas con entalla roma presentan una tendencia creciente de la carga con el desplazamiento. Lo fundamental en estos ensayos para la aplicación del S_{pb} es lograr que la entalla roma no propague en el intervalo de desplazamiento en que se verifica la propagación de la probeta con entalla aguda.

En las curvas resultantes pueden observarse valores de carga mayores a los registrados en los ensayos de impacto como también un efecto de endurecimiento más acentuado en las probetas con entalla roma. Estos fenómenos están asociados a las características viscoelásticas de cualquier material polimérico.

A partir de estos ensayos y aplicando la metodología del S_{pb} , se obtuvieron las curvas S_{pb} que se muestran en la Figura 4.24. En este caso, la forma de las curvas indica que el crecimiento por arromamiento del vértice no contribuye de manera significativa al crecimiento de la fisura. Para estimar el crecimiento de fisura estable, el punto de inicio de la propagación se tomó en el comienzo de la caída de las curvas S_{pb} .

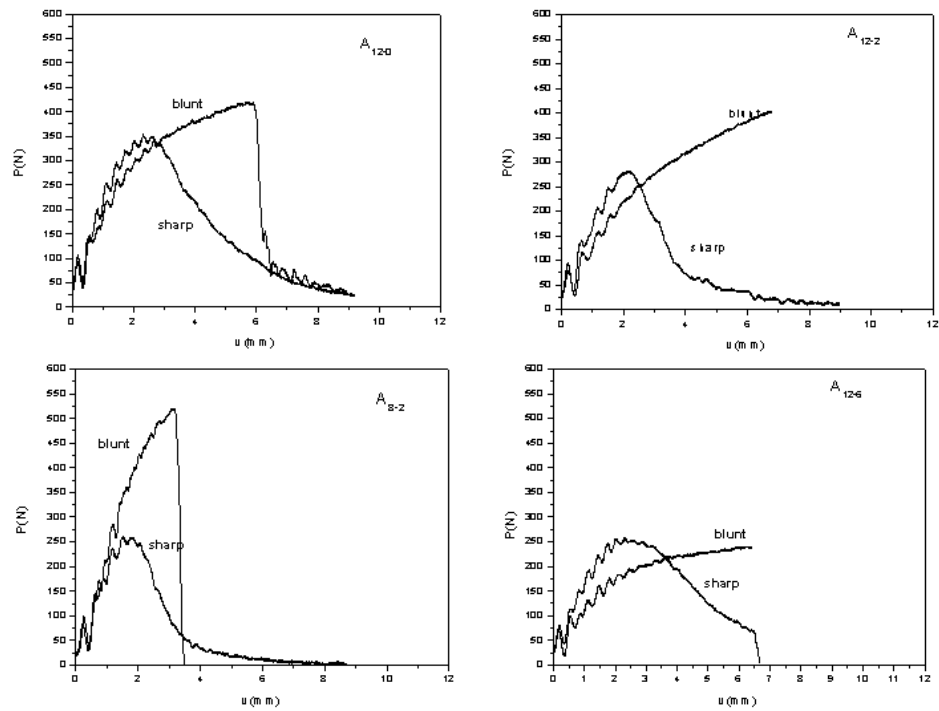


Figura 4.23: Curvas carga-desplazamiento de los ensayos de fractura en impacto

Las curvas de resistencia J-R estimadas se muestran en la Figura 4.25. Las curvas presentan valores de J muy superiores a los que presentan en condiciones cuasi-estáticas para los mismos niveles de crecimiento (Δa). Los valores de tenacidad a la fractura ($J_{0,2}$) se listan en la Tabla 4.7. Cabe aclarar, que con excepción del material A_{8-2} , la condición de control por J establecida en el protocolo ($J_{0,2} < J_{mx}$) no se verifica. Obviamente, estos son mayores a los determinados en condiciones cuasi-estáticas. Los materiales con 12% de SB presentan una tenacidad superior a la del material con 8% de PB. Para la serie con igual contenido de SB, el agregado de un 6% de AN origina el mayor valor de tenacidad.

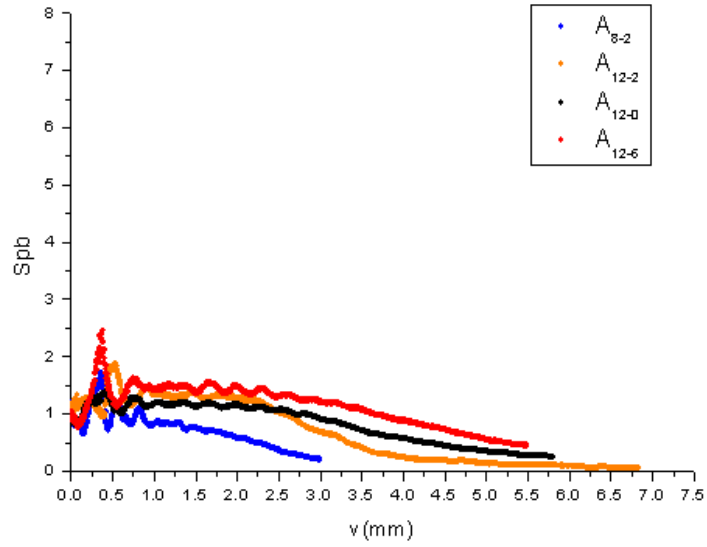


Figura 4.24: Curvas Spdb versus desplazamiento bajo condiciones dinámicas

Material	$J_{0,2}(N/mm)$
A_{12-6}	7,9
A_{12-2}	7,0
A_{12-0}	7,3
A_{8-2}	5,1

Tabla 4.7: Tenacidad a la fractura bajo condiciones dinámicas de carga

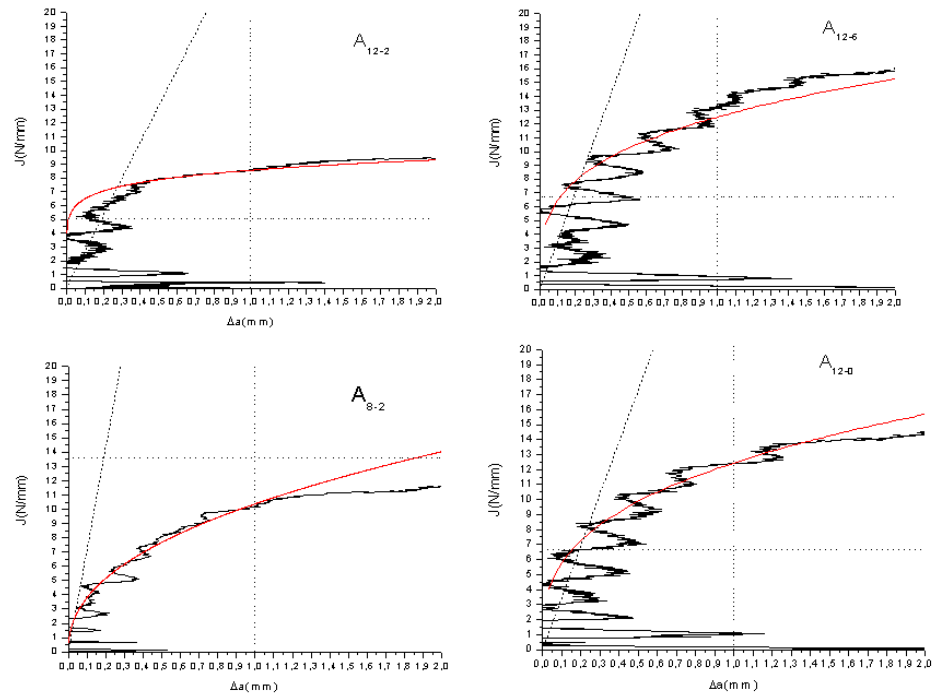


Figura 4.25: Curvas J-R bajo condiciones dinámicas. En línea de puntos se representan los límites de exclusión ($J_{m,x}$ y $\Delta a_{m,x}$) establecidos en el protocolo

Correlación entre la resistencia al impacto y $J_{0,2}$

En la figura 4.26 se muestra la correlación entre la resistencia al impacto Charpy (Ri) y el valor de $J_{0,2}$. Tal como se explicase anteriormente, Ri involucra las energías necesarias para la generación de un defecto agudo y para la posterior propagación de ese defecto. Por su parte, $J_{0,2}$ solo involucra la energía necesaria para la propagación.

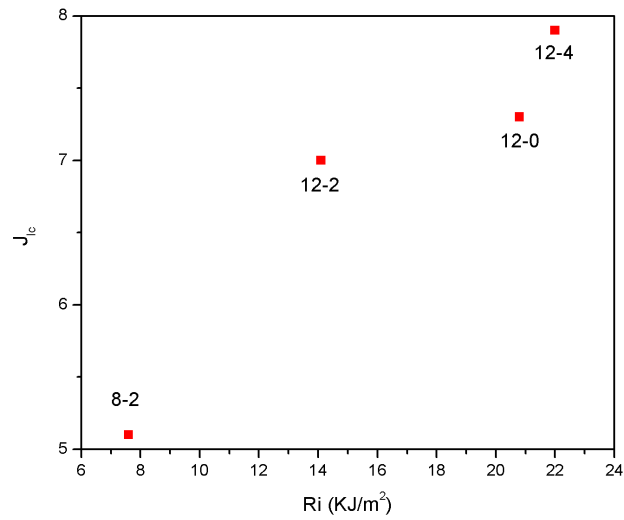


Figura 4.26: Correlación entre la resistencia al impacto Charpy y el valor de $J_{0,2}$

Observando la correlación entre estos parámetros vemos que **al aumentar el valor de $J_{0,2}$ aumenta la resistencia al impacto**. Esto significa que los materiales con una mayor resistencia a la propagación de defecto son efectivamente los que presentan una mayor resistencia al impacto.

En el caso del material A_{12-2} , que posee una estructura cuasi co-continua, el valor de $J_{0,2}$ es similar al de A_{12-0} aunque el valor de Ri es mucho menor. Esto nos indica que en A_{12-2} se produce más fácilmente la iniciación de un defecto.

4.4.3. Observación de las superficies de fractura

Las figuras 4.27 y 4.28 muestran el aspecto de las superficies de fractura de los materiales luego de ser ensayados bajo condiciones estáticas y dinámicas de carga, respectivamente.

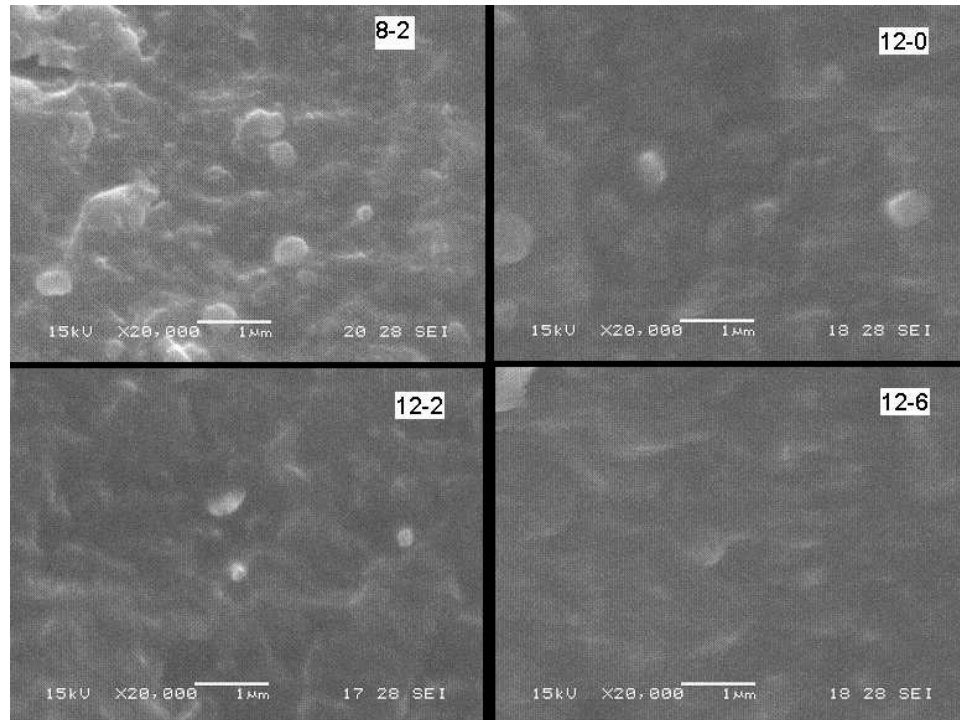


Figura 4.27: Superficies de fractura ensayadas en condiciones estáticas

Puede verse que en condiciones estáticas los materiales presentan despegue de partículas, que se evidencia por la presencia de pequeñas partículas esféricas que son claramente visibles en las micrografías.

A pesar de que las superficies son rugosas, no hay indicios de deformación plástica masiva como desgarro dúctil ("ductile tearing")

No llegan a observarse cavidades (probablemente porque son demasiado pequeñas), por lo que no puede asegurarse que haya cavitación [34]. Tampoco se observa fibrilación.

Entre las superficies de impacto se distinguen dos tipos distintos de ro-

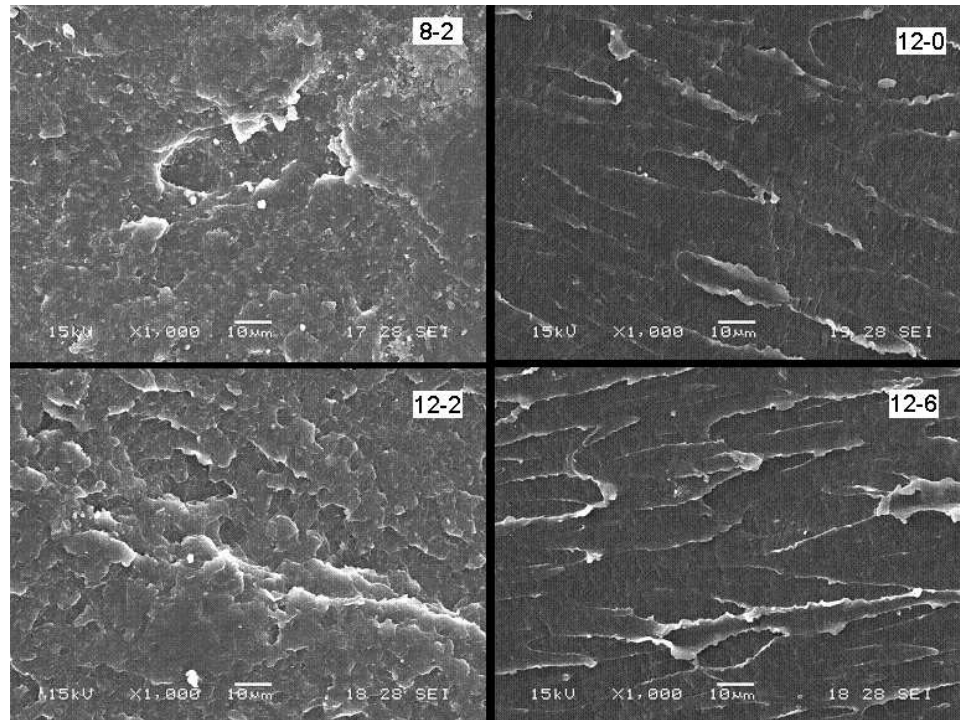


Figura 4.28: Superficies de fractura ensayadas en condiciones dinámicas

tura: A_{8-2} y A_{12-2} presentan *microfluencia*, y en el caso particular de A_{12-2} se observan grandes cavidades que podrían provenir del arranque de porciones importantes de material (cabe recordar que la estructura es cuasi co-continua).

Por su parte, A_{12-0} y A_{12-6} presentan signos de ramificación de las fisuras e interacción de los planos de avance de las mismas.

4.5. Mecanismos

4.5.1. Ensayo de flexión en 4 puntos con doble entalla

Las figuras 4.29 a 4.31 se obtuvieron por microscopía óptica. En las mismas puede apreciarse el tamaño y la forma de la zona plástica desarrollada delante del vértice de la fisura en condiciones cuasiestáticas de carga. La zona plástica muestra un patrón tipo "llama", que es característico del HIPS. La zona emblanquecida por deformación se forma en frente de las fisuras y estabiliza la propagación de las mismas.

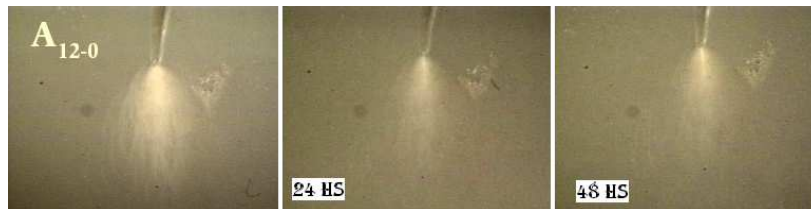


Figura 4.29: Evolución de la zona fresca en el material A_{12-0}



Figura 4.30: Evolución de la zona fresca en el material A_{12-2}



Figura 4.31: Evolución de la zona fresca en el material A_{12-6}

El emblanqueamiento por deformación no solo está relacionado al crazing masivo, sino también a la deformación plástica por corte asociada a distintos tipos de cavitación:

- Pequeños huecos dentro de las membranas de las partículas de goma
- Grandes huecos en la interfaz entre las partículas y la matriz
- Cavidades interfaciales entre la estructura tipo *salami* de la goma y las oclusiones de poliestireno

Llama la atención que el material que presenta una estructura cuasi-co-continua recupera su deformación plástica con el tiempo aún a temperatura ambiente, tal como se ve en la figura 4.30.

Capítulo 5

Conclusiones

Durante el desarrollo de este trabajo se caracterizaron HIPS no comerciales con diferentes contenidos de goma y AN. Se evaluó el comportamiento mecánico en condiciones cuasi-estáticas y el comportamiento a fractura en condiciones cuasi-estáticas y de impacto. También se estudiaron los micromecanismos de aumento de tenacidad y deformación por medio de ensayos de flexión en 4 puntos en condiciones cuasi-estáticas y ensayos Low Blow en condiciones de impacto.

Además se llevó a cabo una caracterización morfológica de los materiales en el Centro de Investigación de Química Aplicada de la Universidad Autónoma de México, que se incluye en este proyecto con el fin de lograr una mejor interpretación de los resultados.

A partir de los resultados se puede arribar a las siguientes conclusiones:

- Se descarta la hipótesis de que se produce una disminución del tamaño de partícula al aumentar el contenido de goma de un 8 % a un 12 %. En todo el rango de concentraciones de AN el tamaño de partícula promedio aumenta a mayor contenido de refuerzo.
- El contenido de AN no tiene una relación unívoca con la morfología, sino que ésta depende también del contenido de goma. A iguales contenidos de AN, en la subserie A_{12} se obtienen distintas morfologías que en la subserie A_8 .

- La hipótesis inicial de trabajo fue parcialmente refutada: El agregado de AN no siempre conduce a la obtención de una morfología con mayor tamaño de partícula, y por ende no se mejoran necesariamente los valores de resistencia al impacto.
- El efecto del AN en la morfología es más acentuado en los materiales con un contenido de goma mayor.
- Se logró desarrollar una metodología de ensayo para la determinación de la curva J-R para este tipo de materiales bajo condiciones cuasi-estáticas y dinámicas de carga. Se diseñó una estrategia adecuada para los casos en los que se conoce el punto final (condiciones cuasi-estáticas), en los que éste no puede determinarse (condiciones de impacto), en los que el material presenta o no arromamiento del vértice de la fisura significativo.
- El método Spb es apto para casos en los que tanto la disponibilidad de material o la posibilidad de hacer réplicas (por ejemplo: creep, efecto de temperatura, efecto del medio ambiente agresivo) se vean comprometidas.
- Para un contenido de 12 % de SB el agregado de AN mejora la tenacidad a la fractura en condiciones cuasi-estáticas de carga, y este efecto es notorio al agregar un 2 % de AN. Sin embargo, mayores concentraciones no muestran una mejora notable. Por otra parte, en condiciones de impacto el efecto del AN no es evidente.
- Fuera de lo esperado, se observa una recuperación de la deformación plástica a temperatura ambiente en aquellos materiales que presentan una estructura cuasi co-continua.

En resumen, pareciera ser que no es posible predecir la morfología del material a partir de la composición inicial del reactor cuando se agrega acrí-

lonitrilo y por lo tanto no es posible predecir las propiedades finales del material obtenido. No se observa una tendencia clara en cuanto al mejoramiento o empeoramiento de las propiedades por efecto del agregado de AN, y resulta esperable que una serie de materiales con un tenor de goma distinto a los empleados en este trabajo muestre una tendencia distinta. Cada material presenta resultados que lo vuelven un sistema particular.

Bibliografía

- [1] HIPS Comercial: www.bayplastics.co.uk
- [2] R. Díaz de León, G. Morales, P. Acuña, C. Raudry, *Mejoramiento en la tenacidad de HIPS mediante la incorporación de pequeñas cantidades de acrilonitrilo* (2003).
- [3] C.Y. Tang, C.P. Tsui, W. Shen, C.C. Li, L.H. Peng, *Modelling of non-linear stress-strain behaviour of HIPS with craze damage in tensile loading-unloading process* (1999).
- [4] Ludwico W. A. and Rosen S. L., *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 757 (1975).
- [5] Aggarwal S. L. and Livigni R. A., *Polymer Engineering and Science*, 8, 498 (1977).
- [6] Echte A., *Angew. Makromol. Chem.*, 58, 175 (1977).
- [7] Molau G. E. and Wittbrodt W. M., *Macromolecules*, 1, 261 (1968).
- [8] Díaz de León, *Disertación de tesis doctoral*, Centro de Investigación en Química Aplicada, (2003)
- [9] Hobbs S. Y., Bopp R. C. and Watkins V. H., *Polymer Engineering and Science*, 23, 380, (1983).
- [10] Moore J. D., *Polymer*, 12, 478 (1971).

- [11] Cigna G., Matarrese S. and Biglione G. F., *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 2285 (1976).
- [12] Demirors M., *ACS Polymeric Materials Science and Engineering Fall Meeting*, 79, 162 (1998).
- [13] Bucknall C. B., Cote F. F. P. and Partridge I. K., *Journal of Materials Science*, 21, 301, (1986).
- [14] Choi J. H., Ahn K. H. and Kim S. Y., *Polymer*, 41, 5230 (2000).
- [15] L. Rios Guerrero, H. Keskkula, D.R. Paul, *Deformation Processes in high impact polystyrene as revealed by analysis of arrested cracks* (1999).
- [16] Barkley D. And Akay, M., *The design and evaluation of an instrumented impact tester*, *Polymer Testing*, 11, 249-270 (1992)
- [17] D. J. Buckley, *Toughening Mechanisms in the High Strain Rate Deformation of Rubber-Modified Polymer Glasses* (1993).
- [18] W. D. Bascom, R. L. Cottingham, R. L. Jones, P. Peyser, *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 2545 (1975).
- [19] G. E. Hale, F. Ramsteiner, *J-Fracture Toughness of Polymers at Slow Speed*, 124.
- [20] J.G. Williams, *Introduction to Elastic-Plastic Fracture Mechanics*.
- [21] C. R. Bernal, P.M. Frontini, M. Sforza y M.A. Bibbo, *Microstructure, Deformation, and Fracture Behaviour of Commercial ABS Resins*.
- [22] L. A. Fasce, *Comportamiento Mecánico de Polipropileno modificado con una Poliolefina Elastomérica*. Tesis doctoral.
- [23] H. Ernst, *Techniques of analysis of load-displacement records by J-integral methods*, Ph.D. thesis, textbf9, 79 (1980).

- [24] J. Wainstein, P.M. Frontini b, A.N. Cassanelli, *J-R curve determination using the load separation parameter S_{pb} method for ductile polymers*, Polymer Testing 23 (2004) 591-598
- [25] Prueba de impacto: Ensayo Charpy.
http://rmf.fciencias.unam.mx/pdf/rmf-e/52/1/52_1_051.pdf
- [26] J. Wainstein, L.A. de Vedia, A.N. Cassanelli, *Comportamiento del parámetro S_{pb} en aceros HSLA*, 2001.
- [27] J. Wainstein, L. A. Fasce, P. M. Frontini, *Impact Fracture Toughness Determination of Ductile Polymers by SPB Method*, 2006
- [28] M.H. Sharobeam, J.D. Landes, *The load separation and vpl development in pre-cracked specimen test record*, International Journal of Fracture 59 (1993) 213-226.
- [29] C. Morhain, A. B. Martinez, J. I. Velasco, *The load normalization method for determining J-R curves in polypropylene-based materials*, Elsevier Science (2000)
- [30] Z. Zhou, J.D. Landes, *J-R Curve calculation with the normalization method for toughness polymers*, Polymer Engineering and Science 34 (2) (1994) 128-134.
- [31] J. Wainstein, L.A. de Vedia, A.N. Cassanelli, *A study to estimate crack length using the separability parameter S_{pb} in steels*, Engineering Fracture Mechanics 70 (I17) (2003) 2489-2496.]
- [32] O. Ishai, L.J.J. Cohen, *Composite Materials*, 2, 302 (1968).
- [33] G.E. Hale, F. Ramsteiner, *A testing protocol for conducting J-crack growth resistance curve test on plastics*, Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites, Esis Publication 28, DR. Moore, A. Pavan, J.G. Williams Editors, Elsevier, 2001.

- [34] C. A. Correa, J. A. de Sousa *Rubber Particle size and cavitation process in high impact polystyrene blends*, Journal of Materials Science 32 (1997), 6539-6547