

M M M M
M M M M
M M M M

"ESTUDIO DE LA FRACTURA DE
MATERIALES COMPUESTOS POR
UNA MATRIZ DE PLASTICO Y
PARTICULAS ELASTOMERICAS"

M^a Lluïsa MasPOCH Rulduà

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
ADMINISTRACIÓ D'ASSUMPTESS ACADEMICS

Aquesta Tesi ha estat enregistrada
a la pàgina 45 amb el número 427

Barcelona, 2 Novembre 1992

L'ENCARREGAT DEL REGISTRE,

Angelina Navaró

**"ESTUDIO DE LA FRACTURA DE
MATERIALES COMPUESTOS POR
UNA MATRIZ DE PLASTICO Y
PARTICULAS ELASTOMERICAS"**

M^a Lluïsa Maspoch Rulduà

**"ESTUDIO DE LA FRACTURA DE MATERIALES COMPUESTOS POR
UNA MATRIZ DE PLASTICO Y PARTICULAS ELASTOMERICAS"**

Memoria presentada por M^a Lluïsa Maspoch Rulduà para
optar al grado de Doctor en Ciencias especialidad
Química.

DEPARTAMENT DE CIENCIA DELS MATERIALS
I ENGINYERIA METAL.LURGICA

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

UNIVERSITAT POLITECNICA DE CATALUNYA

BARCELONA, JULIO DE 1992

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor Antonio Martínez Benasat, director de esta Tesis, deseo expresarle mi más sincero agradecimiento por su guía, apoyo y consejos durante la realización de este trabajo.

A todos los miembros de la Delegación de Barcelona del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y especialmente a los del Laboratorio de Materiales Plásticos, donde se ha realizado esta Tesis, por su colaboración e interés.

A los miembros del Laboratorio de Microscopía Electrónica de nuestro Departamento por su paciente dedicación en la observación de muestras.

A los Profesores P. Pagés y J. M^a Salla, catedráticos de la UPC, por las facilidades que me han dado para la utilización de sus equipos y por su valiosa contribución al análisis de los resultados.

A las empresas Arco, Basf española, B.F. Goodrich, Du Pont, Repsol, Rio Rodano y Rohm and Haas por haberme suministrado gratuitamente los materiales utilizados en esta Tesis.

A la CICYT por la financiación recibida en el proyecto MAT 89-0377 en el marco del cual se ha realizado esta Tesis.

Mi profundo agradecimiento a la Dra. Carme Alegre por su valiosa ayuda y desinteresada colaboración en la realización de la parte de este trabajo correspondiente al estudio de Microscopía Electrónica de Transmisión.

A todos los compañeros por su interés y por los buenos momentos que hemos compartido y especialmente a Angels Campillo, M^a Remei Díaz, Toni Gordillo, Ricard Segura y Joaquim Subirats que me han ayudado en la realización de alguna parte de este trabajo.

A mi compañera de Tesis M^a del Mar Vila por el estímulo que me ha dado en todo momento y por el apoyo que ha supuesto para mí nuestra amistad.

A todos muchas gracias.

Als meus pares.

Al meu germà Pere i a la Maite.

A la Rosa i al Salva.

SUMARIO

1.-INTRODUCCION	10
1.0.-ANTECEDENTES	13
1.1.-LA MECANICA DE LA FRACTURA	17
1.1.1.-Criterio energético.	17
1.1.2.-Criterio del factor de intensidad de tensión.	22
1.1.3.-Criterio de apertura del vértice de la grieta.	24
1.1.4.-Relación entre G y K.	27
1.1.5.-Influencia del tamaño de las probetas.	27
1.2.-MECANISMOS DE DEFORMACION Y FRACTURA	29
1.3.-FRACTURA DE TERMOPLASTICOS	34
1.3.1.-Fractura frágil.	34
1.3.2.-Propagación de grietas.	37
1.4.-FRACTURA DE TERMOESTABLES	39
1.4.1.-Comportamiento tensión-deformación.	39
1.4.2.-Densidad de entrecruzamiento.	40
1.4.3.-Propagación de grietas.	41
1.5.-PLASTICOS MULTIFASICOS REFORZADOS	48
1.5.1.-Mecanismos de refuerzo.	49
1.5.2.-Relación tensión deformación.	60
1.5.3.-Relación estructura propiedades.	61
2.-MATERIALES	66
2.1.-DESCRIPCION GENERAL	66
2.1.1.-Resinas de poliéster insaturado.	66
2.1.2.-Poliestireno.	71

2.1.3.-Elastómeros.	74
2.2.-COMPOSITES CON MATRIZ TERMOESTABLE	76
2.3.-COMPOSITES CON MATRIZ TERMOPLASTICA	78
3.-METODOS	80
3.1.-PREPARACION DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	80
3.1.1.-Preparación de las mezclas de resina de poliéster insaturado y partículas elastoméricas.	80
3.1.2.-Preparación de las mezclas de poliestireno y SBS.	82
3.2.-PREPARACION DE PROBETAS	84
3.2.1.-Probetas de tracción.	84
3.2.2.-Probetas de flexión.	84
3.2.3.-Probetas de compresión.	85
3.2.4.-Probetas para ensayos de la mecánica de la fractura.	85
3.3.-CARACTERIZACION	87
3.3.1.-Estudio de la microestructura.	87
3.3.2.-Determinación de la fracción en volumen (V_r) y del tamaño medio (r) de las partículas de segunda fase.	87
3.3.3.-Determinación de la temperatura de transición vítrea.	89
3.3.4.-Determinación de las distribuciones de las masas moleculares.	90
3.3.5.-Determinación del índice de fluidez (MFI).	90

3.4.-ENSAYOS MECANICOS	91
3.4.1.-Ensayo de tracción.	91
3.4.2.-Ensayo de flexión.	91
3.4.3.-Ensayo de compresión en deformación plana.	93
3.4.4.-Ensayos de la mecánica de la fractura.	94
3.5.-FRACTOGRAFIA	106
4.-MATERIALES CON MATRIZ TERMOESTABLE	108
4.1.-INTRODUCCION	108
4.2.-DISCUSION DE LOS RESULTADOS	110
4.3.-ANALISIS GLOBAL	155
4.4.-CONCLUSIONES	161
5.-MATERIALES CON MATRIZ TERMOPLASTICA	164
5.1.-INTRODUCCION	164
5.2.-DISCUSION DE LOS RESULTADOS	167
5.3.-ANALISIS GLOBAL	220
5.4.-CONCLUSIONES	226
6.-CONCLUSIONES GENERALES	229
7.-REFERENCIAS	232

1.- INTRODUCCION

1.-INTRODUCCION

En esta Tesis se presenta un estudio sobre el comportamiento a la fractura de materiales compuestos por una matriz polimérica a la que se ha añadido una segunda fase elastomérica.

A la hora de seleccionar un plástico para una aplicación determinada, además de considerar un conjunto determinado de propiedades, en gran parte de los casos, las que más influyen son las propiedades mecánicas y dentro de ellas una de las que más limita es la tenacidad, pues los plásticos son en general poco tenaces.

Por esta razón tiene un gran interés la modificación de los plásticos a fin de mejorar su tenacidad y es importante estudiar los micromecanismos de deformación y fractura de manera que nos permita modificarlos más eficazmente y obtener mejores tenacidades.

Debido a los diferentes micromecanismos de deformación y fractura que presentan los polímeros sintéticos, dependiendo, entre otros factores, de la naturaleza termoplástica o termoestable de la matriz, se ha realizado este estudio con una matriz termoplástica y también con una termoestable.

Los dos polímeros que se han utilizado como matriz en este trabajo han sido: una resina de poliéster insaturado (termoestable) y poliestireno (termoplástico).

El poliéster insaturado presenta un mecanismo de deformación por cedencia en bandas de cizalladura, al igual que los demás termoestables.

Los termoplásticos, en cambio, pueden deformarse por crazing y/o por cedencia por cizalladura. Se ha escogido el poliestireno ya que este material, cuando está solicitado a tracción, presenta casi en su totalidad deformación por crazing.

De esta forma se ha estudiado el comportamiento a la fractura de polímeros multifásicos cuyas matrices, antes de los procesos de adición de la segunda fase, presentan, de manera separada, los distintos mecanismos de deformación y fractura clásicos en este tipo de materiales.

Ambos materiales, a temperatura ambiente, están en estado vítreo, es decir, se encuentran por debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g), por tanto son rígidos y tienen un comportamiento frágil.

La adición de las partículas de segunda fase se realiza con la intención de mejorar la tenacidad del material de la matriz.

Se conoce, pero no está bien establecido de forma general, que aspectos morfológicos tales como la forma, el tamaño, y la distribución de partículas elastoméricas, así como el grado de adhesión en la interfase partícula-matriz influyen en el comportamiento a fractura de este tipo de materiales compuestos.

La naturaleza de la segunda fase debe escogerse con mucha atención en función de la estructura de la matriz utilizada, pues de ella depende la posible solubilidad y posterior separación de las fases, la posibilidad de injertos y la naturaleza de la interfase. Es decir, va a determinar la microestructura o morfología del material compuesto resultante.

El esquema de trabajo seguido en este estudio ha sido el siguiente:

En primer lugar se prepararon los diferentes materiales compuestos dosificando distintas fracciones en peso de elastómero al polímero de la matriz, esto nos ha permitido estudiar la influencia de la fracción en volumen de segunda fase sobre el comportamiento a fractura del material.

Después se realizó un estudio de la morfología de cada uno de los materiales obtenidos. Se determinaron los parámetros de fractura y los valores de las propiedades mecánicas y posteriormente se examinaron las superficies de fractura. Por último se relacionaron las características mecánicas y a fractura con la morfología del material y a partir del estudio fractográfico se pudo determinar el mecanismo de refuerzo que ha actuado en cada caso.

1.0.-ANTECEDENTES

Poliésteres insaturados

Las resinas de poliéster insaturado una vez reticuladas o curadas pasan a ser termoestables. Estos poliésteres, generalmente se utilizan reforzados con fibra de vidrio, obteniéndose laminados. Dichos laminados tienen una alta resistencia específica a tracción y buena rigidez específica. Se pueden utilizar para obtener paneles de grandes dimensiones, transparentes y de baja densidad. Poseen, además, una resistencia térmica superior a muchos termoplásticos rígidos.

El bajo precio de las resinas de poliéster insaturado las hace preferibles a las resinas epoxi para muchas aplicaciones generales.

En comparación con las resinas epoxi, los poliésteres insaturados durante el curado sufren mayores contracciones. Sin embargo existen formulaciones de poliéster insaturado, denominadas "low profile", con las que se consigue reducir la contracción de curado. Las propiedades mecánicas de las resinas de poliéster insaturado son, en general, parecidas a las de las resinas epoxi. Sin embargo, la resistencia química de las epoxi es mejor que la de los poliésteres insaturados, sobre todo en medios básicos donde se produce la hidrólisis del poliéster.

El consumo de resinas de poliéster insaturado en España en 1989 fue de 51245 Tm, que corresponde a 1.31 Kg por habitante y año [1].

Algunas de las aplicaciones más importantes de los laminados de poliéster insaturado y fibra de vidrio son: placas para tejados y aislamiento de edificios, carrocerías

de coches deportivos, cabinas y paneles de camiones y vehículos de transporte público, cascos de embarcaciones, algunas partes de aviones, equipos deportivos, piscinas, bandejas, cubetas, depósitos, etc.

El poliéster insaturado se está utilizando también para la obtención de hormigones de polímero. Estos hormigones suelen estar constituidos por una matriz termoestable (resina epoxi o poliéster insaturado) y una carga de árido generalmente silícico. Se utilizan en la reparación y reconstrucción de puentes, túneles, edificios y monumentos antiguos.

En la literatura está descrita la mejora de la tenacidad de poliésteres insaturados [2] y de resinas epoxi [3,4] por dispersión de partículas rígidas.

Otros autores [5,6,7] comentan el uso cada vez más extendido de resinas epoxi modificadas con elastómero como adhesivos estructurales y como matriz de los composites con fibras.

Dado el importante consumo de los poliésteres insaturados, por su buena relación precio/propiedades, se creyó interesante la preparación de materiales compuestos con dicha matriz y una segunda fase elastomérica para proceder al estudio de su comportamiento a fractura.

Poliestireno

El poliestireno es un termoplástico amorfo de gran aplicación debido a su bajo costo y a sus características: buena moldeabilidad, excelente rango de color, transparencia, rigidez, baja absorción de agua, estabilidad dimensional, buenas propiedades como aislante eléctrico y razonable resistencia química. Sin embargo, a temperatura

ambiente se encuentra por debajo de su T_g ($\approx 90^\circ\text{C}$) por lo que su comportamiento es extremadamente frágil y limita sus aplicaciones.

Los primeros intentos de mejorar la tenacidad a la fractura del poliestireno se realizaron mezclando mecánicamente polibutadieno (PB) con poliestireno (PS). En el material resultante no se aumentaba la resistencia a la fractura. El problema de este método surge por la falta de adhesión en la interfase entre las partículas y la matriz. Además el sistema de mezcla limitaba la cantidad de caucho a dispersar.

Posteriormente se prepararon los genéricamente denominados poliestirenos de alto impacto (HIPS) polimerizando una disolución de polibutadieno en estireno monómero. De esta forma, durante la polimerización se producen injertos de estireno en el polibutadieno consiguiendo aumentar la adhesión entre las dos fases. Además, con un adecuado grado de agitación se consigue la inversión de las fases, aumentando así la fracción en volumen de partículas de segunda fase, al contener éstas subinclusiones de PS.

Los HIPS presentan una resistencia al impacto muy superior al poliestireno sin modificar.

Otros materiales plásticos basados en el estireno son el SAN (copolímero estireno-acrilonitrilo), ABS (copolímero estireno-butadieno-acrilonitrilo) y poliestireno expandido, entre otros.

Los plásticos basados en el estireno constituyen una de las familias de termoplásticos más utilizadas actualmente. En 1989, en España, el consumo de materiales plásticos basados en el estireno fue de 132700 Tm, que corresponde a 3.4 Kg por habitante y año [1].

Si bien el problema de la fragilidad del PS se ha resuelto mediante la preparación de los HIPS, el reciente desarrollo de copolímeros en bloque estireno-butadieno ofrece nuevas posibilidades [8,9,10].

La utilización de copolímeros SBS permite realizar una mezcla directa con PS consiguiendo adhesión en la interfase partícula-matriz. En esta vía está basada la parte de este trabajo que concierne a los materiales compuestos con matriz termoplástica.

Las bases disponibles más satisfactorias y ampliamente utilizadas para la discusión del comportamiento a fractura de polímeros multifásicos las proporciona la Mecánica de la Fractura. En el siguiente apartado se comentarán los conceptos básicos de la Mecánica de la Fractura. En el apartado 1.2 se explican de forma somera los dos micromecanismos de deformación plástica en polímeros: cedencia por cizalladura y crazing.

En este capítulo de introducción se resume también el comportamiento a fractura que presentan los termoplásticos (1.3) y los termoestables (1.4), centrando así las características a fractura de los dos materiales utilizados como matriz en este trabajo.

Por último (1.5) se revisan los mecanismos de refuerzo y la relación estructura-propiedades en los polímeros multifásicos.

1.1.-LA MECANICA DE LA FRACTURA

El principio básico de la Mecánica de la Fractura es que la resistencia de los sólidos frágiles está gobernada por la presencia de defectos.

La Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM) describe el comportamiento de grietas agudas en materiales lineales y perfectamente elásticos.

Los parámetros para definir la tenacidad, K_{Ic} y G_{Ic} , son propiedades del material que pueden ser determinadas independientemente de las condiciones de ensayo.

1.1.1.-Criterio energético.

La LEFM se basa en las teorías desarrolladas por Griffith [11] sobre la fractura, que se centran en dos ideas.

Primero, considera que la rotura produce una nueva superficie de fractura y postula que para que la fractura ocurra el incremento de energía requerido para producir la nueva superficie debe estar equilibrada por una disminución de la energía elástica almacenada.

En segundo lugar, para explicar la gran discrepancia entre el valor experimental de la resistencia a la fractura de los materiales y el valor basado en consideraciones teóricas, Griffith propone que la energía elástica almacenada no está uniformemente distribuida en la probeta sino que se encuentra concentrada en las proximidades de pequeñas grietas. La fractura ocurre debido a la propagación de grietas que se originan en los defectos preexistentes.

En general, el crecimiento de una grieta estará asociado a

una cantidad de trabajo ∂W que viene dado al sistema por fuerzas externas y por un cambio ∂U en la energía elástica almacenada U . La diferencia entre estas dos cantidades, $\partial W - \partial U$, es la energía disponible para la formación de la nueva superficie. La condición para el crecimiento de una grieta en ∂a viene dada por:

$$\frac{\partial (W-U)}{\partial a} \geq \gamma \frac{\partial A}{\partial a} \quad (1.1)$$

donde ∂A es el incremento de área asociada a un incremento del crecimiento de la grieta ∂a y γ es la energía necesaria para crear la unidad de superficie.

Para una grieta que se propaga en un cuerpo de espesor constante b , el criterio pasa a ser:

$$\frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial a} (W-U) \geq 2\gamma \quad (1.2)$$

el factor 2 aparece debido a que al propagarse una grieta se crea superficie libre a ambos lados de la dirección de propagación.

Sin embargo, las medidas iniciales revelaban que la energía requerida para propagar una grieta era superior a 2γ . Hay dos razones para explicar esta discrepancia. Primero, el valor 2γ sólo refleja la energía necesaria para la ruptura de enlaces secundarios, mientras que cuando una grieta crece en un polímero generalmente es necesaria la rotura de enlaces covalentes mucho más fuertes. La energía requerida para romper únicamente enlaces se ha denominado Energía de Fractura Intrínseca, y se denota por el símbolo G_0 . Si sólo hay enlaces secundarios presentes $G_0 = 2\gamma$, pero si existen enlaces más fuertes $G_0 > 2\gamma$. Cuando el material es perfectamente elástico la energía necesaria para propagar

una grieta es G_c . Y en segundo lugar, aún en los polímeros más frágiles la fractura invariablemente lleva asociados procesos localizados de disipación de energía viscoelástica y/o plástica que tiene lugar en las proximidades de la punta de avance de la grieta debido a las altas deformaciones.

Si suponemos que la energía disipada en la punta de avance de la grieta es independiente de la geometría de la probeta y de la forma en que se aplican las cargas podemos sustituir 2γ por G_c . El valor de G_c incluye todas las pérdidas de energía en la punta de avance de la grieta y por lo tanto es la energía por unidad de longitud necesaria para propagar una grieta en un cuerpo de anchura unidad. Entonces el criterio de fractura se convierte en:

$$\frac{1}{b} \frac{\partial (F-U)}{\partial a} \geq G_c \quad (1.3)$$

La Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (LEFM) se puede aplicar a aquellos materiales que obedecen la ley de Hooke es decir que las tensiones son proporcionales a las deformaciones infinitesimales. Sin embargo, los análisis básicos de la LEFM, aunque con algunas modificaciones en ciertos casos, pueden aplicarse también a aquellos materiales que presentan deformaciones inelásticas alrededor de la punta de avance de la grieta. Supondremos que estas deformaciones inelásticas ocurren en una zona muy localizada, la punta de avance de la grieta, mientras que el resto del cuerpo mantiene un comportamiento elástico.

Si hacemos un balance energético sobre un cuerpo de espesor b , tal como el de la figura 1.1 que contiene una grieta de longitud a , y sobre el que aplicamos una carga P , podemos calcular la variación de energía de deformación almacenada al crear la grieta.

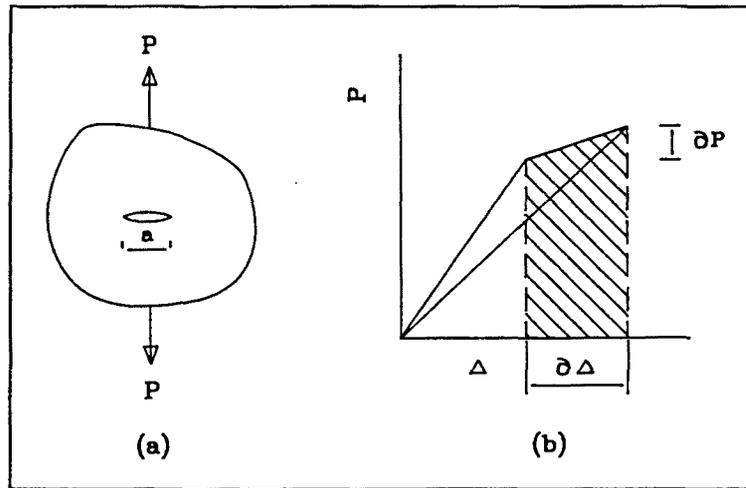


Fig.1.1.-a) Carga aplicada a un cuerpo de espesor constante que contiene una grieta.

b) Gráfica carga-desplazamiento. Comportamiento elástico y lineal.

En este caso la condición para que sea posible el crecimiento de la grieta es:

$$G_c = \frac{P_c^2}{2b} \frac{\partial C}{\partial a} \quad (1.4)$$

El problema de definir las condiciones para propagación de grietas es más difícil cuando el material es suficientemente dúctil como para formar una larga zona plástica en la punta de la grieta. Este problema se presenta a veces al ensayar plásticos modificados con elastómeros. En estos casos la zona de deformación plástica es muy grande y viola las condiciones requeridas para aplicar la LEFM, se utiliza entonces la Mecánica de la Fractura Elasto-Plástica (EPFM).

Se han desarrollado dos criterios de fractura dúctil para metales, uno basado en el desplazamiento de la apertura de la grieta ("crack opening displacement" , COD) y el otro en la integral de energía alrededor de la punta de la grieta (J-integral).

El método de la integral J está basado en los trabajos de Rice [12,13] quien mostró que una cierta integral, denominada integral de contorno J , describe el flujo de energía en la región de la punta de la grieta, y que el término dominante en la descripción de las singularidades de tensión y deformación en la punta de la grieta se puede escribir en función de J . Rice demuestra que el valor de J es independiente de la línea de integración.

Para materiales elásticos no lineales, J puede definirse simplemente en términos de energía como la tasa de disminución de energía potencial, U , con la longitud de la grieta.

La figura 1.2 muestra esquemáticamente las curvas no lineales de carga correspondientes a probetas con longitudes de grieta a y $(a + \partial a)$ bajo control de desplazamiento.

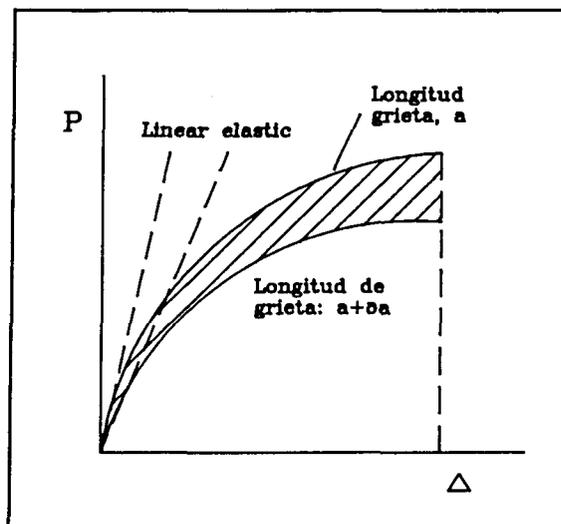


Fig.1.2.-Curvas carga-desplazamiento.

Comportamiento no lineal.

El área rayada representa el cambio de energía $J \cdot b \cdot \partial a$, de forma que:

$$J = \frac{1}{b} \frac{\partial U}{\partial a} \quad (1.5)$$

Y el criterio para el crecimiento de grieta es:

$$J \geq J_{Ic} \quad (1.6)$$

donde J_{Ic} es una propiedad del material independiente de la longitud de grieta y de la geometría de la probeta.

El concepto de integral J es compatible con la LEFM y es equivalente a G , las dimensiones de ambos parámetros son iguales (energía/área).

A pesar de que el criterio de integral J se utiliza bastante en el campo de los metales, su uso para caracterizar el crecimiento de grietas en plásticos ha sido restringido [14,15,16,17].

1.1.2.-Criterio del factor de intensidad de tensión

Se ha propuesto un criterio alternativo para el estudio de la fractura, esta aproximación considera el campo de tensiones en la punta de una grieta aguda que se propaga.

Irwin [15] encontró que esta distribución de tensiones puede ser definida únicamente por un parámetro denominado Factor de Intensidad de Tensión (K), y que la fractura tiene lugar cuando el valor de K sobrepasa un valor crítico K_c , Factor Crítico de Intensidad de Tensión. Por tanto K es un parámetro del campo de tensiones independiente del material, mientras que K_c , denominado también Tenacidad a Fractura, es una medida de una característica propia de cada material.

Suponiendo comportamiento elástico lineal y deformaciones infinitesimales, se han desarrollado [18,15] unas funciones de tensión que relacionan la concentración local de tensiones en la punta de la grieta con la tensión aplicada σ_0 . Para las zonas próximas a la punta de la grieta las soluciones toman la forma:

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{(2\pi r)^{\frac{1}{2}}} f_{ij}(\theta) \quad (1.7)$$

donde σ_{ij} son las componentes del tensor de tensiones en un punto, r y θ son las coordenadas polares de dicho punto si tomamos como origen de coordenadas la punta de la grieta y el parámetro K es el factor de intensidad de tensión.

Una grieta en un sólido puede ser solicitada de tres modos diferentes denominados I, II y III. El modo I, apertura a tracción, es técnicamente el más importante y el que conduce a roturas con más facilidad.

La importancia de este criterio tensional es que para cualquier problema planteado en Modo I puede encontrarse siempre una expresión para K_I de la forma:

$$K_I = Q\sigma_0 a^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

Podemos postular que cuando σ_0 alcanza la tensión de fractura σ_c , K_I tiene un valor crítico dado por:

$$K_{Ic} = Q\sigma_c a^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

donde σ_c es la tensión aplicada para iniciar la propagación de la grieta y Q es un parámetro geométrico adimensional función de la longitud de la grieta y de la geometría del ensayo, normalmente dado en series de potencias. En los manuales se encuentran expresiones de Q para gran cantidad de geometrías conteniendo grietas.

1.1.3.-Criterios de apertura del vértice de la grieta.

Debido a que la tensión en la punta de la grieta es muy elevada se sobrepasa el límite elástico del material. Pero si se considera que esta zona es suficientemente pequeña el campo de tensiones no sufre ninguna desviación respecto al caso lineal y podemos utilizar la LEFM.

Irwin [15] sugirió que si un material era considerado elástico hasta alcanzar el límite elástico en tracción uniaxial, σ_y , y después se comportaba plásticamente, entonces la deformación plástica que tiene lugar en la punta de la grieta se puede representar tal como se muestra en la figura 1.3.

En la figura 1.3 δ_t es la apertura en el vértice de la grieta ("crack-tip opening displacement") y r_y es el radio de una zona plástica circular. La punta de avance de la grieta se considera que está situada en el centro de la zona plástica y su longitud es $(a + r_y)$.

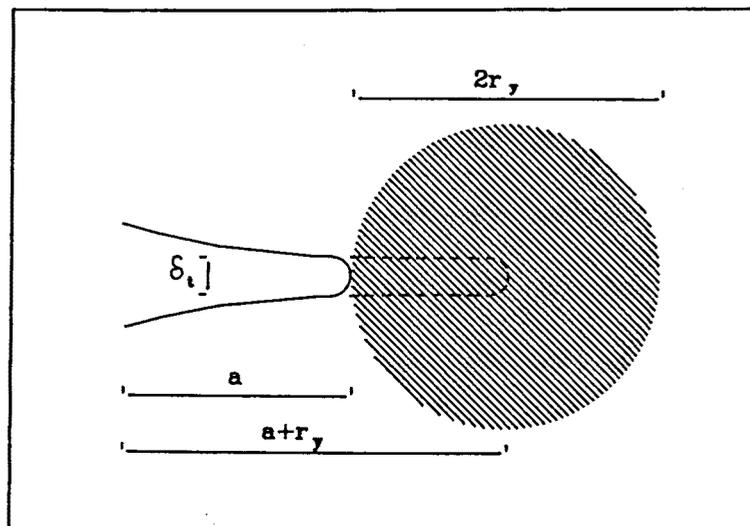


Fig.1.3.-Zona plástica en la punta de la grieta según el modelo de Irwin.

Las ecuaciones (1.8) y (1.9) continúan siendo válidas para $r_y < a$. En algunas ocasiones se ha aplicado una corrección a la longitud de la grieta para obtener valores más precisos. Esta corrección consiste simplemente en utilizar $(a + r_y)$ en lugar de a en las ecuaciones (1.8) y (1.9).

El radio de la zona plástica viene dado por:

$$r_y' = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad \text{para tensión plana (1.10)}$$

y

$$r_y'' = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad \text{para deformación plana (1.11)}$$

La mayor tensión en la zona plástica en el caso de deformación plana es la causa de la disminución de tamaño de la zona de deformación plástica.

Las aperturas en el vértice de la grieta (δ_t) son [19,20]:

$$\delta_t = \frac{K_I^2}{E\sigma_y} \quad \text{para tensión plana (1.12)}$$

y

$$\delta_t = \frac{K_I^2}{E\sigma_y} (1 - \nu^2) \quad \text{para deformación plana (1.13)}$$

donde E es el módulo de Young.

Sin embargo, en muchos polímeros la zona plástica creada en la punta de la grieta no se aproxima a una forma circular y se representa mejor como una zona lineal tal como se observa en la figura 1.4.

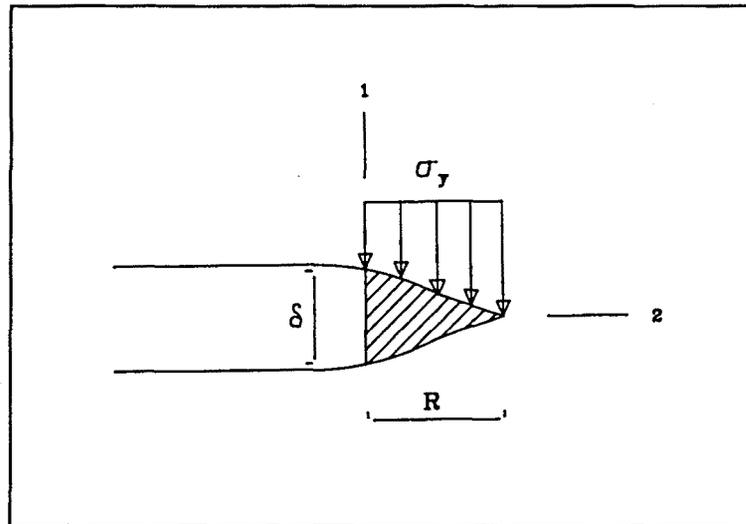


Fig.1.4.-Modelo de Dugdale de la zona plástica en forma de línea.

Este modelo se desarrolló a partir de las ideas de Dugdale [21]. Se asume que debido a la deformación plástica del material en el vértice de la grieta, aumenta la longitud de ésta en la misma cantidad que la longitud de la zona plástica, R . La singularidad en el campo de tensiones debido a la aparición de la zona plástica se soluciona, según el modelo, suponiendo que la tensión en la zona plástica toma el valor de σ_p . El valor que normalmente se da a σ_p es precisamente el límite elástico σ_y .

El tamaño de la zona plástica viene dado por [22]:

$$R = \left(\frac{\pi}{8} \right) \left(\frac{K_I}{\sigma_p} \right)^2 \quad (1.14)$$

y la apertura del vértice de la grieta:

$$\delta_t = \frac{8\sigma_p R}{\pi E^*} = \frac{K_I^2}{E^* \sigma_p} \quad (1.15)$$

donde E^* es el módulo de Young para el caso de tensión plana y $E/(1-\nu^2)$ en deformación plana.

1.1.4.-Relación entre G y K

Existe una relación muy simple entre G y K. Para un material homogéneo bajo condiciones de deformación plana esta relación es [15]:

$$G_c = \left(\frac{1-\nu^2}{E}\right) K_{Ic}^2 + \left(\frac{1-\nu^2}{E}\right) K_{IIc}^2 + \left(\frac{1+\nu}{E}\right) K_{IIIc}^2 \quad (1.16)$$

que es equivalente a:

$$G_c = G_{Ic} + G_{IIc} + G_{IIIc} \quad (1.17)$$

y para Modo I:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad \text{para tensión plana (1.18)}$$

y

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} (1-\nu^2) \quad \text{para deformación plana (1.19)}$$

De esta forma para LEFM, el criterio de G_{Ic} es idéntico al criterio de K_{Ic} .

El factor $(1-\nu^2)$ aparece debido a que cuando un cuerpo es perfectamente elástico las deformaciones se reducen en este factor al pasar de tensión plana a deformación plana.

Cuando no se cumple la LEFM el concepto de G es todavía válido pero la interpretación del factor de intensidad de tensión no es clara y las ecuaciones (1.18) y (1.19) no se pueden aplicar.

1.1.5.-Influencia del tamaño de las probetas

En la práctica se puede encontrar a veces que el valor

medido de K_{Ic} ó G_{Ic} para algunos materiales varía con el espesor de la probeta.

En una probeta plana que contiene una grieta y está sometida a un esfuerzo, el estado de tensiones no es igual a lo largo del espesor. Las zonas de la superficie están sometidas a tensión plana, mientras que la región del centro se encuentra en un estado de deformación plana.

En la figura 1.5 se representa la variación de K_{Ic} frente al espesor de la probeta, b. K'_{Ic} es el valor del factor crítico de intensidad de tensiones para fractura bajo condiciones de deformación plana y K''_{Ic} el valor correspondiente bajo condiciones de tensión plana.

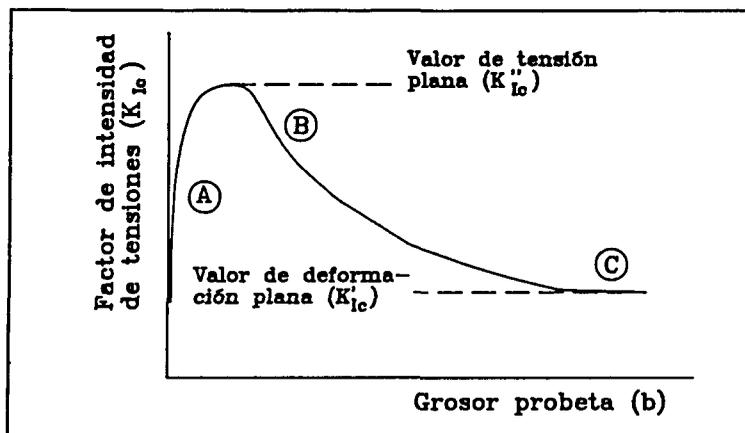


Fig.1.5.-Variación de K_{Ic} frente al espesor de la probeta.

Los valores de K_{Ic} que normalmente se encuentran en la literatura se refieren a los medidos en condiciones de deformación plana, que es el estado más crítico, como se observa en la figura 1.5. El espesor b necesario para conseguir condiciones de deformación plana es:

$$b \geq 2.5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (1.20)$$

1.2.-MECANISMOS DE DEFORMACION Y FRACTURA

La propagación de grietas en polímeros envuelve procesos de disipación de energía plástica. Cuando dichos procesos se encuentran localizados en las proximidades de la punta de la grieta, la propagación es frágil.

Estos micromecanismos de deformación plástica representan la principal fuente de absorción de energía en el material. Los dos más importantes son: cedencia por cizalladura (shear yielding) y crazing.

Cedencia por cizalladura (Shear yielding).

La deformación por cedencia por cizalladura ocurre, esencialmente, a volumen constante y conduce a un permanente cambio en la forma de la probeta. Durante el ensayo se produce una disminución de la sección de la probeta, observándose un cuello o estricción. En cambio en el mecanismo de crazing, como se verá más adelante, tiene lugar un proceso de cavitación que conduce a un aumento de volumen, por tanto, en ese caso no se observa estricción sobre la probeta.

Las moléculas están bien ancladas en la estructura enredada o enmarañada que posee el material. Durante la deformación la mayoría de ellas no rompen, de tal manera que pueden volver a su conformación original cuando sus segmentos tienen suficiente movilidad, es decir, por encima de su T_g .

La cedencia por cizalladura en los polímeros vítreos ocurre a través de bandas de cedencia altamente localizadas o de difusas regiones de deformación por cedencia.

Las bandas de cedencia se pueden formar en un material que muestre endurecimiento por deformación, y todos los

polímeros vítreos muestran este comportamiento en mayor o menor grado. Cuando se eliminan las condiciones que favorecen el crazing muchos polímeros vítreos presentan bandas de cedencia. Esto ocurre, principalmente, cuando se someten a compresión. Las tensiones de compresión obviamente inhiben la formación de crazes, que supondría un aumento de volumen.

El mecanismo de cedencia por cizalladura en polímeros es complejo y difícil de interpretar en términos moleculares.

Cuando en un polímero tiene lugar un proceso de cedencia por cizalladura relativamente homogéneo, éste muestra un modo de fractura dúctil y es, generalmente, tenaz puesto que es capaz de absorber una cantidad de energía considerable deformándose plásticamente antes de la fractura.

Pero, puede ocurrir también, que el proceso de cedencia por cizalladura se dé de forma altamente localizado debido a concentraciones de tensiones locales y al endurecimiento por deformación característico de algunos polímeros. Cuando tiene lugar la intersección de bandas de cedencia generadas en las áreas de material altamente deformado, puede producirse la escisión o desenmarañamiento de las cadenas conduciendo a la formación de una grieta.

Si durante la propagación de la grieta, el mecanismo de cedencia por cizalladura ocurre solamente en una región altamente localizada alrededor de la punta de la grieta, entonces el material presentará fractura frágil y valores de G_{Ic} y K_{Ic} bajos, puesto que la deformación plástica está confinada a un volumen comparativamente pequeño de polímero.

Crazing.

Cuando a un polímero se le aplica una tensión de tracción, se pueden crear en él microvacíos. Estos se nuclean en los puntos de máxima concentración de tensiones causadas por la presencia de grietas, defectos, partículas de polvo, heterogeneidades moleculares etc.. Los microvacíos se desarrollan en un plano perpendicular a la máxima tensión principal, pero no coalescen para formar una grieta verdadera sino que se encuentran estabilizados por fibrillas de material. Esta región localmente deformada que consiste en un sistema interpenetrado de microvacíos y fibrillas de polímero se conoce con el nombre de craze.

El material polimérico orientado hace de puente entre las paredes de la craze. A diferencia de una grieta, una craze es capaz de transmitir carga a través de sus caras.

Se puede considerar por tanto, que una craze es como una microgrieta unida por fibrillas de material. Su formación está acompañada por un incremento del volumen de la probeta. Por tanto el crazing se dará únicamente a tracción puesto que a compresión no puede producirse un aumento de volumen.

El mecanismo por el cual la punta de la craze avanza dentro de la masa del polímero no está bien establecido y existen varias explicaciones. Sin embargo, parece aceptarse que el crecimiento de la craze ocurre por el mecanismo de la inestabilidad del menisco [23]. En la figura 1.6 se representa esquemáticamente este mecanismo.

Este mecanismo propone que el polímero cedido en la interfase cóncava aire/polímero de la punta de la craze se rompe y va produciendo nuevas fibrillas por repeticiones sucesivas.

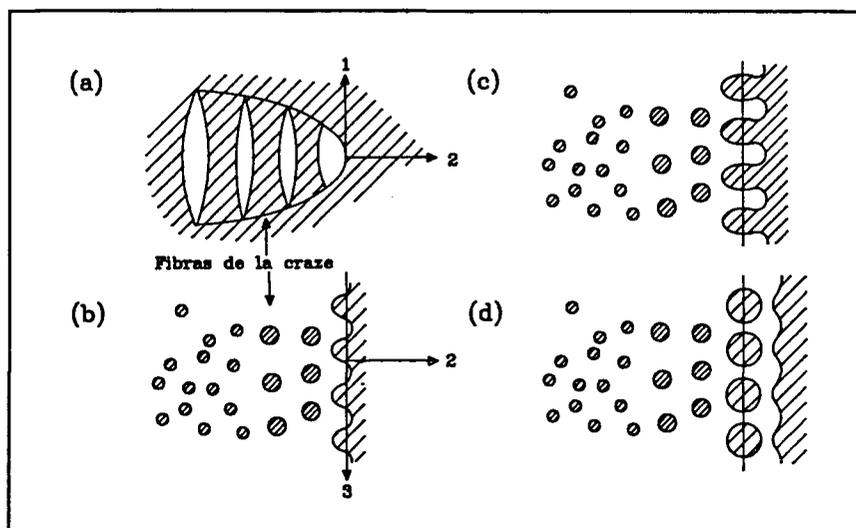


Fig.1.6.-Crecimiento de crazes por inestabilidad del menisco.

El crazing, frecuentemente, es un precursor de la fractura frágil. Aunque la iniciación, crecimiento y rotura de una craze conlleva considerable deformación plástica y absorción local de energía, este micromecanismo está casi siempre muy localizado y confinado a un volumen de material muy pequeño comparado con el volumen total de la probeta. Por tanto, la cantidad total de energía plástica absorbida es relativamente baja.

La presencia de grietas agudas o de defectos, la realización del ensayo a temperaturas bajas o velocidades elevadas y la utilización de probetas de espesor grande, favorecen la iniciación de crazes, dando roturas frágiles, en oposición al mecanismo de cedencia por cizalladura que da roturas más dúctiles.

La deformación en polímeros puros presenta contribuciones de ambos micromecanismos de deformación. Las contribuciones relativas de cada micromecanismo pueden ser mayores o menores en función de la naturaleza del polímero, de la temperatura y de la velocidad de deformación.

En el caso de los poliésteres insaturados debido a la elevada densidad de entrecruzamiento sólo se ha observado la contribución del mecanismo de cedencia por cizalladura.

Los poliestirenos presentan una tensión de crazing muy baja y ello hace que prácticamente toda la contribución a la energía de deformación sea debida al mecanismo de crazing.

1.3.-FRACTURA DE TERMOPLASTICOS

Los termoplásticos son materiales muy simples desde el punto de vista estructural, comparados con los termoestables que tienen una estructura molecular tridimensional.

A diferencia de los polímeros semicristalinos las propiedades mecánicas de los termoplásticos vítreos no depende tan fuertemente de las condiciones de fabricación. Esto hace posible correlacionar los resultados de diferentes grupos de trabajo.

La mayoría de los avances recientes en el conocimiento de la fractura de los termoplásticos vítreos han sido a través de la aplicación de la LEFM, la cual es aplicable si la deformación es aproximadamente lineal y la deformación plástica está concentrada en una región cercana a la punta de la grieta.

1.3.1.-Fractura frágil.

Las características a fractura de los termoplásticos vítreos han sido extensamente estudiadas [24,25,26,27].

El comportamiento a fractura de los termoplásticos se ve afectado por diferentes factores: la temperatura y la velocidad a la que se realiza el ensayo, la agudeza de la entalla, el espesor de la probeta y la estructura química del polímero.

Como consecuencia de la naturaleza viscoelástica de los polímeros, tanto la temperatura como la velocidad del ensayo afectarán a la transición dúctil-frágil. La temperatura a la cual ocurre esta transición en el comportamiento depende de la velocidad del ensayo, a

velocidades altas la temperatura de transición disminuye.

La agudeza de la entalla y el espesor de la probeta afectan el balance entre la condición de tensión plana y de deformación plana. El comportamiento frágil está favorecido cuando existen entallas agudas y se utilizan probetas de mayor espesor, en este caso prevalecen condiciones de deformación plana.

Defectos.

A principios de los 60 Berry aplicó la aproximación de balance energético a la fractura del PMMA [29] y del PS [30] determinando la dependencia de la resistencia a la tracción, σ_t , con el tamaño del defecto a que había sido introducido deliberadamente en las probetas.

Encontró que σ_t aumentaba cuando a decrecía siguiendo una relación de la forma:

$$\sigma_t = \sqrt{\frac{EG_{Ic}}{\pi a}} \quad (1.21)$$

donde E es el módulo elástico y G_{Ic} es la energía de fractura. Sin embargo, el aumento de la resistencia al disminuir la longitud de la grieta no tiene lugar de forma indefinida sino que cuando el tamaño se reduce por debajo de un valor crítico (aproximadamente 1 mm para el PS y 0.07 mm para el PMMA a temperatura ambiente) σ_t se hace independiente del tamaño del defecto. Esto es debido a que los polímeros se comportan como si tuvieran defectos naturales de este tamaño crítico denominados defectos inherentes o intrínsecos. Estos defectos no están presentes en el material antes de deformarse pero empiezan a formarse durante el proceso de carga [31]. Se cree que las crazes se nuclean en estos defectos.

El trabajo de Berry concierne a grietas naturales en polímeros frágiles. En general, se vio que para una misma longitud de grieta la resistencia a la fractura aumentaba al incrementar el radio de la punta de la grieta o de la entalla.

Temperatura y velocidad.

El efecto de la temperatura de ensayo y de la velocidad sobre el comportamiento a la fractura de los polímeros vítreos es bastante complejo. La mayoría de los estudios han seguido solamente el efecto de la temperatura. Pero en general, se pueden inducir los mismos cambios tanto reduciendo la temperatura como incrementando la velocidad.

Efecto de la estructura del polímero.

El comportamiento a la fractura de los polímeros vítreos depende de su estructura química, de la masa molecular media, de la distribución de masas moleculares, del grado y tipo de orientación y del tratamiento térmico al que se haya sometido al polímero.

Los factores químicos que gobiernan el comportamiento mecánico de los polímeros vítreos son a veces complejos y no se comprenden del todo. No es posible asegurar si un polímero en particular será frágil o dúctil a partir del conocimiento de su estructura química. Sin embargo, se intuyen tendencias generales.

Vicent [28] demostró que la resistencia al impacto de los termoplásticos es proporcional al número de enlaces de la cadena principal del polímero por unidad de área. Comparando las propiedades mecánicas a una misma temperatura para diferentes polímeros es claro que la resistencia a la fractura depende de la densidad de enlaces

covalentes de la espina dorsal del polímero. Los polímeros más resistentes tienen moléculas lineales y los menos resistentes tienen largos grupos laterales que reducen la densidad de enlaces de la cadena principal.

El efecto de la masa molecular y de la distribución de las masas moleculares sobre el comportamiento mecánico de los polímeros ha sido estudiado por Martin et al [32].

Medidas en varios polímeros vítreos demuestran que los que poseen masas moleculares bajas presentan resistencia a la tracción muy baja. La resistencia aumenta al incrementar la masa molecular, pero el polímero alcanza un nivel de resistencia constante a una masa molecular crítica por encima de la cual incrementos en la masa molecular tienen pocos efectos.

Otro factor que influye en la resistencia a la fractura de estos materiales es la orientación.

La resistencia a la fractura aumenta por clivaje perpendicular a la dirección de orientación y disminuye por clivaje paralelo a la dirección de orientación [24,25,27]. Esto es debido a la alineación de los enlaces covalentes de las moléculas paralelamente a la dirección de la orientación, y es de gran importancia práctica puesto que invariablemente se encuentra orientación en las muestras moldeadas [27].

1.3.2.-Propagación de grietas.

La iniciación y propagación de grietas en los termoplásticos vítreos es esencialmente una competición entre el crazing y la cedencia por cizalladura. En los polímeros frágiles, como el PMMA o el PS, el modo dominante es el crazing, mientras que en los más dúctiles como el PC

la cedencia por cizalladura en tensión plana juega un papel más importante y es el responsable de la fractura dúctil.

Existen pocos estudios detallados de la propagación de grietas en polímeros vítreos a través de zonas deformadas por cedencia por cizalladura.

Se cree que las grietas en las zonas deformadas por cedencia se producen por simple cedencia de las cadenas de polímero paralelamente al eje de tensión. Las grietas se propagan a través de la zona plástica por un proceso de desgarro dúctil, probablemente sin crazing en la punta de la grieta. Esto conduce a una cedencia por cizalladura extensiva bajo condiciones de tensión plana y por tanto se observa fractura dúctil.

Las crazes juegan un importante papel en la iniciación de la fractura, ya que la rotura de las crazes cuando éstas alcanzan un tamaño determinado da lugar a la propagación de la grieta [33,34].

1.4.-FRACTURA DE TERMOESTABLES

Los termoestables son polímeros altamente entrecruzados que invariablemente se utilizan por debajo de su temperatura de transición vítrea, en contraste con los elastómeros que tienden a estar poco entrecruzados y utilizados por encima de su T_g .

La estructura de un termoestable puede cambiar utilizando diferentes cantidades y tipos de agentes de curado, los cuales controlan el grado de entrecruzamiento.

El término termoestable cubre un ancho rango de polímeros entrecruzados, los más importantes son las resinas epoxi, los poliésteres insaturados, los aminoplastos y fenoplastos. Aunque las propiedades varían entre ellos, si se estudian con detalle tienen muchas características comunes. Estos materiales tienen la reputación de ser muy frágiles y actualmente se están llevando a cabo modernos desarrollos a fin de incrementar su tenacidad.

La mayor parte de las investigaciones sobre la fractura de termoestables se ha centrado en las resinas epoxi, generalmente el termoestable más resistente y se ha dedicado menos énfasis a los otros termoestables.

Gran parte de los avances en el conocimiento del comportamiento a la fractura de los polímeros frágiles ha sido a través de la aplicación de la mecánica de la fractura.

1.4.1.-Comportamiento tensión-deformación.

Los termoestables son uno de los tipos de polímeros más frágiles y esto se refleja en su comportamiento tensión-deformación. En el caso de resinas epoxi a temperatura

ambiente el material es completamente frágil con una relación lineal entre la tensión y la deformación y la tensión de rotura cae a medida que aumenta la temperatura. Aproximadamente a 100K de la T_g , las curvas pierden la linealidad pero el material sigue siendo frágil. Cerca de la T_g , el material no fluye como en el caso de los termoplásticos y por encima de la T_g , el material rompe por desgarro de forma similar a los cauchos altamente reticulados.

Aunque los termoestables son frágiles a tracción, este comportamiento puede cambiar variando el sistema de sollicitación, así, en compresión la cantidad de deformación plástica oscila entre el 10% y el 50% dependiendo del grado de curado de la resina.

Sin embargo, la deformación plástica en los termoestables es bastante inferior que en los termoplásticos. Parece que es la inhabilidad de los termoestables entrecruzados de sufrir crazing y la menor deformación la causa que sean más frágiles que los termoplásticos lineales a tracción.

1.4.2.-Densidad de entrecruzamiento.

La densidad de entrecruzamiento para un termoestable se puede estimar midiendo el módulo elástico del polímero en estado gomoso cerca de la T_g y el parámetro que normalmente se da es M_c , la masa molecular media entre entrecruzamientos. Para algunas resinas epoxi, se ha encontrado que la tensión de rotura, el módulo de Young y la deformación a fractura permanecen inafectadas por variaciones de M_c , sin embargo la T_g cae marcadamente cuando M_c aumenta.

Berry [25], Broutman y Mc Garry [35] establecieron una relación entre los termoplásticos y los termoestables

investigando el efecto de diferentes grados de entrecruzamiento sobre la energía de fractura del PMMA.

Aunque el grado de entrecruzamiento no estaba bien definido fue posible demostrar que si la densidad de entrecruzamiento aumentaba G_{ic} disminuía y se encontró que el PMMA con mayor entrecruzamiento tenía un valor de G_{ic} de alrededor de un orden de magnitud inferior que el PMMA sin entrecruzamiento. Esto es una demostración de una observación general: los termoestables tienen generalmente energías de fractura inferiores a los termoplásticos.

1.4.3.-Propagación de grietas.

Una de las mejores formas de estudiar la propagación de grietas en polímeros termoestables es aplicando la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM). Debido a que los termoestables son normalmente frágiles y muestran un comportamiento elástico-lineal con muy poca deformación plástica cumplen con los requisitos básicos de la LEFM.

Se han utilizado numerosas geometrías de ensayo para seguir el comportamiento a fractura de los termoestables. Los resultados más reproducibles e interesantes se han obtenido utilizando los ensayos en los cuales el factor crítico de intensidad de tensión K_{Ic} es independiente de la longitud de la grieta (linealidad de la complianza respecto de a) tales como TDCB o DT. Estos ensayos permiten además un buen control de la propagación de la grieta. En los ensayos de tracción con grieta lateral o flexión por tres puntos la grieta se acelera tan pronto como inicia su crecimiento propagándose a gran velocidad. Además en estos ensayos la dispersión de los resultados aumenta ya que es muy difícil controlar la agudeza de la grieta original.

Las primeras investigaciones fueron llevadas a cabo por Broutman y Mc Garry [35] y Mostovoy y Ripling [36]. En ambos trabajos se apunta que la característica más importante del comportamiento a la fractura de los termoestables es que con estos materiales las grietas se propagan con frecuencia de forma inestable (no continua) que denominan "stick-slip" en contraste con los termoplásticos donde la propagación es normalmente continua y estable, sin embargo, algunas veces se pueden obtener propagaciones continuas con termoestables.

En el ensayo donde K_{Ic} sea independiente de la longitud de la grieta, las dos formas de propagación se distinguen claramente en el gráfico carga-desplazamiento o carga-tiempo en el caso de velocidad de deformación constante, tal como se ve en la figura 1.7.

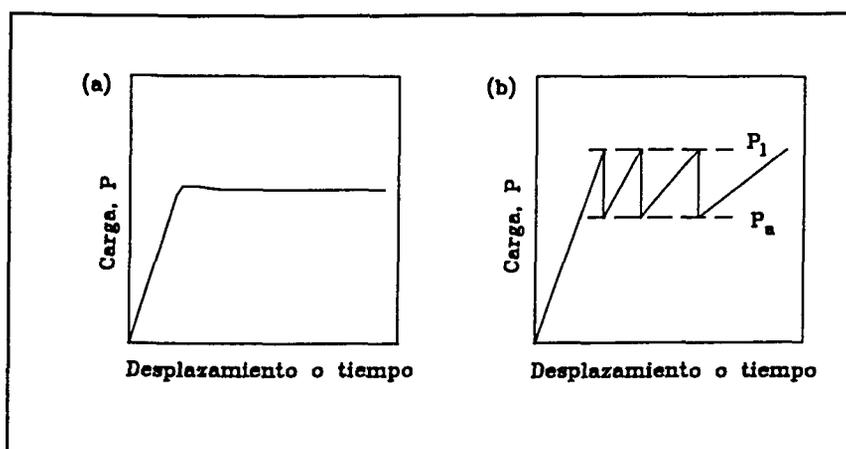


Fig.1.7.-Esquema de curvas carga-desplazamiento para propagación de grietas en termoestables.

- a) Propagación estable y continua.
- b) Propagación inestable y discontinua ("stick-slip").

En el caso de propagación continua aumentamos la carga sobre la probeta hasta que se inicia la propagación, avanzando la grieta a carga constante; o lo que es lo mismo

con la carga correspondiente a K_{Ic} . Cuando tenemos propagación inestable los gráficos presentan una forma característica de dientes de sierra. La propagación se inicia en la carga máxima P_i , y el paro ocurre en la carga mínima P_p . Estas cargas corresponden a los factores críticos de intensidad de tensión para iniciación y paro, K_{Ici} y K_{Icp} , respectivamente. Las diferencias entre los valores de iniciación y de paro caracterizan la magnitud de los saltos que se conoce como inestabilidad. Las posibles causas de la propagación inestable en polímeros termoestables se discutirán más adelante.

Influencia del material en la propagación de grietas.

Existen una serie de variables estructurales en los materiales termoestables que afectan a la estabilidad de la propagación de las grietas y a los niveles de tensión a los que ocurre. Estas variables incluyen el tipo de polímero y las condiciones de curado, es decir, tipo y cantidad de agente de curado, tiempo y temperatura. Hasta la fecha no han habido suficientes investigaciones sistemáticas que hayan estudiado por separado el efecto de cada una de estas variables por lo que generalizar es muy complicado. Donde más se ha profundizado ha sido sobre el efecto del tipo de agente de curado y su cantidad sobre las energías de fractura, G_{Ic} , en una serie de resinas epoxi [35,36,37]. Sacar conclusiones de estos resultados es difícil ya que se han obtenido para diferentes resinas, agentes de curado y usando diferentes técnicas y velocidades de ensayo. Los valores de G_{Ic} para estas resinas están entre los 100 y 300 J/m^2 aunque tipos especiales pueden llegar a dar valores más elevados. Estos resultados son superiores a los valores de G_{Ic} obtenidos para otros termoestables que normalmente son inferiores a 100 J/m^2 [38], pero siguen siendo frágiles.

Debido a que la estructura de los termoestables es normalmente difícil de analizar no se ha hecho una correlación entre sus estructuras y su comportamiento frente a la propagación de grietas. Sin embargo Yamini y Young [39] estudiaron el efecto de los cambios estructurales debidos al cambio de cantidad de agente de curado y del tiempo y la temperatura de curado sobre la propagación de grietas en una resina epoxi de di-glicidil éter de bisfenol A (DGEBA) curada con trietilen tetramina. Encontraron que el factor crítico de intensidad de tensión para iniciación, K_{Ic1} , aumenta con el grado de curado el cual se consigue con una mayor cantidad de agente de curado, mayor temperatura y tiempo de curado. El aumento en K_{Ic1} iba acompañado de un aumento de la inestabilidad ya que K_{Icp} permanecía prácticamente constante.

El otro termoestable que ha sido estudiado con algún detalle han sido las resinas de poliéster insaturado [35,37,40,41,42]. Al intentar comparar los resultados entre los diferentes trabajos surge el mismo problema que en el caso de las resinas epoxi, al ser diferentes los materiales y formulaciones que se han utilizado. En general las resinas de poliéster son menos tenaces que las epoxi y esto se refleja en valores más bajos de K_{Ic} y G_{Ic} . Como en el caso de las resinas epoxi la propagación de grietas es del tipo "stick-slip" [37,42]. Se han hecho intentos para modificar el comportamiento a la fractura de las resinas de poliéster mediante la adición de flexibilizantes [41,42] o alterando las condiciones de curado [42] pero no se han conseguido cambios importantes.

Influencia de las variables de ensayo.

A pesar de que la propagación de grietas en los polímeros termoestables depende de la composición del material, como se ha visto en la sección anterior, se han hecho

importantes avances en el conocimiento de los mecanismos de propagación de grietas siguiendo el efecto producido al cambiar las variables de ensayo tales como la velocidad de deformación [43,44] o la temperatura [39,44,45] manteniendo la composición de la resina y las condiciones de curado constantes.

Para todas las formulaciones de resina epoxi aumentando la velocidad de deformación disminuye K_{IcI} , mientras que K_{IcP} se mantiene aproximadamente constante, de forma que la inestabilidad disminuye, consiguiéndose la transición de propagación inestable a propagación estable a una velocidad de deformación determinada [39,43,45,81].

Las resinas epoxi tienen propagaciones estables a bajas temperaturas pero al aumentar la temperatura paulatinamente las propagaciones se convierten en inestables [39,45]. Esto es consistente con el efecto de la velocidad de deformación ya que se trata de materiales viscoelásticos y por tanto una reducción en la velocidad de deformación es equivalente a un aumento de la temperatura, y ambos factores son promotores de propagación "stick-slip".

Se ha encontrado que el medio ambiente también tiene importancia sobre el comportamiento a fractura de las resinas de poliéster. Por ejemplo, para una resina de poliéster isoftálica altamente insaturada sometida a inmersión en agua a 80°C durante 90 días, el valor de K_{Ic} se reducía en casi el 70% de su valor inicial [40]. La reducción se hace más patente después de la exposición a temperaturas elevadas un mayor espacio de tiempo, esto probablemente explica por qué otros investigadores [37,42] han encontrado sólo ligeros cambios en el comportamiento a la fractura al hacer exposiciones más cortas a temperaturas más bajas.

Causas de la propagación inestable.

Se han sugerido [33] varias causas a las que puede atribuirse la propagación inestable en polímeros termoestables, entre ellas están la absorción de vapor de agua de la atmósfera, exposición al agua y la existencia de una transición isoterma-adiabática entre otras. Sin embargo, la explicación más convincente de la propagación inestable de grietas parece ser la de Gledhill et al [45] quienes observaron que las resinas epoxi con límites elásticos bajos eran propensas a tener propagaciones inestables, mientras que las resinas que tenían límites elásticos altos tenían propagación estable.

La propagación de grietas en modo "stick-slip" ha sido explicada por varios autores [88,45,2] como consecuencia de una pérdida de agudeza del frente de avance de la grieta ("crack-tip-blunting").

Cuando el valor de la tensión en el punto de avance de la grieta es superior al valor del límite elástico, el material se deforma plásticamente causándose una pérdida de agudeza en el frente de avance de la grieta. Si se continúa aumentando la carga, aumenta la energía de deformación almacenada en la probeta debido a que no se propaga la grieta. En un momento determinado el valor de la carga es suficiente para reagudizar la grieta. La cantidad de energía almacenada con posibilidad de liberación excede a la energía necesaria para una propagación quasi-estable o continua, por lo que la grieta se propaga de forma inestable hasta una longitud tal en la que la energía de deformación almacenada es igual a la que es capaz de soportar la probeta. Este proceso repetitivo es el causante de la sucesión de dientes de sierra que se observan en la figura 1.7.b.

Esta explicación es consistente con el efecto de la temperatura y velocidad de deformación del ensayo. A medida que aumenta la velocidad de deformación incrementa el límite elástico del material con lo que se produce menor deformación plástica en la punta de la grieta, es decir disminuye el enromamiento. Por tanto cuando la velocidad de deformación aumenta se tiende a propagaciones estables. Una disminución de la temperatura tiene un efecto cualitativamente similar.

También hay tendencia a propagaciones inestables si se reduce el límite elástico por plastificación con agua.

1.5.-PLASTICOS MULTIFASICOS REFORZADOS

Muchos plásticos, especialmente los polímeros vítreos, presentan fractura frágil. Esto es así, porque si bien los procesos de absorción de energía como son los mecanismos de crazing y de cedencia por cizalladura operan en estos polímeros, lo hacen solamente en una región pequeña localizada en la punta de la grieta. A pesar de que estos mecanismos implican gran deformación plástica y considerable absorción de energía local para el material, de hecho esto está confinado a un pequeño volumen comparado con el tamaño de la probeta y significa que la cantidad total de energía plástica absorbida es baja.

Para aumentar la tenacidad es necesario que el volumen en el que estos u otros mecanismos de disipación de energía ocurren sea suficientemente grande y al mismo tiempo se tendría que limitar el crecimiento y ruptura de microvacíos y crazes previniendo así la iniciación prematura de la grieta.

Si se adiciona un plastificante a un polímero se baja la tensión de cedencia del material y se promueve así la fractura dúctil, pero el polímero plastificado tendrá un módulo de Young y una T_g muy reducidos.

Una alternativa es iniciar mecanismos de absorción de energía localizados, como los de crazing o/y cedencia por cizalladura, pero a partir de varios lugares, con lo cual un volumen mucho mayor de polímero está implicado, en comparación con la punta de la grieta.

Este mecanismo de múltiple deformación se ha llevado a cabo mediante la incorporación de una segunda fase de partículas elastoméricas dispersas en la matriz de polímero. En la literatura se encuentran varias publicaciones relacionadas

con la ciencia y tecnología de estos polímeros modificados con elastómero [46,47,48].

El ejemplo más conocido de este tipo de materiales es el poliestireno de alto impacto (HIPS) y el copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Ambos polímeros modificados con elastómero poseen una tenacidad superior a la del poliestireno y el copolímero estireno-acrilonitrilo respectivamente. Otros plásticos que han sido modificados para aumentar su tenacidad utilizando esta tecnología son el PVC, PMMA, polipropileno, policarbonato, polióxido de fenileno, nylons, y, más recientemente, resinas termoestables tales como epoxi, poliimidas y poliésteres.

Es importante resaltar que en estos materiales modificados se consigue un aumento de la tenacidad sin pérdidas significativas en otras propiedades importantes.

Por otra parte, los mecanismos de deformación múltiple no sólo se han observado en polímeros cuando se les añade una segunda fase de naturaleza elastomérica sino también cuando se adicionan partículas rígidas. Estas partículas, de bajo costo, se añaden a los polímeros normalmente por razones económicas, y para mejorar las características de moldeo. Pero además pueden ser efectivas en el aumento de la tenacidad de los polímeros más frágiles. Se han utilizado para aumentar los parámetros de fractura de polímeros termoestables como las resinas epoxi o de poliéster [2,3,4].

1.5.1.-Mecanismos de refuerzo.

Deformación de las partículas.

Las primeras teorías para explicar el mecanismo de refuerzo en materiales compuestos hacían hincapié en el papel de la

deformación y fractura de las partículas de elastómero. Esta teoría considera que las partículas de elastómero actúan como puente entre las dos caras de la grieta que se propaga a través del material. El incremento de la tenacidad en este tipo de materiales puede identificarse con la cantidad de energía elástica almacenada en las partículas de caucho durante su estiramiento. Esta energía se disipa irreversiblemente cuando las partículas se rompen.

Kunz-Douglas y colaboradores [49,50] desarrollaron un modelo cuantitativo donde la tenacidad viene dada por la simple regla de las mezclas. En sus trabajos muestran evidencias de partículas estiradas a lo largo de una grieta abierta. A pesar de que los valores experimentales tienen bastante concordancia con las predicciones de este modelo no es suficiente como para establecer la validez del mismo. Además, el mecanismo de deformación de las partículas no puede explicar el fenómeno de emblanquecimiento ("stress-whitening") observado en la mayoría de plásticos reforzados con elastómeros, incluidas las resinas epoxi.

A pesar de que las partículas de caucho que hacen de puente a la grieta pueden reducir la concentración de tensiones en la punta de la grieta y su fractura implica disipación de energía, este mecanismo es normalmente de importancia secundaria en el incremento de la tenacidad en los polímeros multifásicos. Como se verá más adelante, los mecanismos de deformación de la matriz, intensificados por la presencia de la segunda fase, son los principales responsables de la mejora de la tenacidad.

Cedencia por cizalladura "Shear yielding".

La primera evidencia de la importancia del mecanismo de cedencia por cizalladura en plásticos multifásicos se

obtuvo del estudio de las propiedades mecánicas del ABS [51]. Este estudio reveló que en ensayos de tracción se producía una estricción con orientación y endurecimiento indicando que había ocurrido una deformación por cedencia por cizalladura. La matriz mostraba deformación plástica alrededor de cada partícula elastomérica.

El primer paso para entender el papel de las partículas de caucho es considerar el campo de tensiones alrededor de una partícula.

Goodier [52] derivó ecuaciones para la tensión alrededor de una partícula aislada, esférica y elástica embebida en una matriz isotrópica y elástica, la cual está sometida a una tensión uniaxial. Dichas ecuaciones revelaron que para una partícula elastomérica, que posee un módulo de cizalladura inferior que el de la matriz, la concentración de tensiones máxima ocurre en el ecuador de la partícula. Además, asumiendo que la partícula está bien adherida a la matriz, esta tensión es triaxial.

Broutman y Panizza [53] han desarrollado un análisis de tensiones por elementos finitos para obtener la concentración de tensiones alrededor de las partículas elastoméricas cuando la fracción en volumen de caucho es suficientemente alta de forma que el campo de tensiones de las partículas interactúa (fracciones en volumen de elastómero superiores a 0.09). En estos casos la concentración de tensiones máxima en el ecuador de las partículas puede ser apreciablemente superior que para el caso de una partícula aislada.

Recientemente Guild y Young [54] aplican un método de análisis por elementos finitos a materiales compuestos con partículas elastoméricas. En su artículo examinan diferentes diagramas de contorno y encuentran que la

concentración de tensiones es máxima en la interfase por el ecuador de la partícula, que ésta es la tensión principal máxima en el sistema y que el valor de este factor de intensidad de tensiones máxima varía ampliamente con la fracción en volumen de partículas elastoméricas. Afirman que el crecimiento de la grieta es atraído hacia el ecuador de la esfera.

Newman y Strella [51] sugirieron que el principal papel de las partículas de caucho es producir una tensión triaxial. La concentración de tensiones alrededor de las partículas elastoméricas actúa como lugares de iniciación para la deformación plástica por cedencia por cizalladura. Como hay muchas partículas, se produce una disipación de energía plástica considerablemente mayor en los materiales multifásicos que en los no modificados. La cedencia por cizalladura ocurre en forma de bandas de cizalladura que se inician en una partícula elastomérica pero terminan en otra.

Sin embargo, si sólo opera este mecanismo de cedencia por cizalladura no es posible explicar el fenómeno de emblanquecimiento que frecuentemente acompaña la fractura de los polímeros reforzados con elastómero.

Haaf et al [55] y Donald y Kramer [56] explicaron con detalle los micromecanismos del proceso de cedencia por cizalladura en polímeros reforzados con elastómeros, y sus estudios ofrecen la explicación más convincente de los fenómenos observados. Encontraron que en las partículas elastoméricas se inician cavidades que se alinean a lo largo de las bandas de cizalladura. Esta cavitación de las partículas elastoméricas explica el fenómeno de emblanquecimiento y además ofrece una explicación adicional para el incremento de cedencia por cizalladura de la matriz.

La presencia de partículas apretadas unas contra otras que pueden cavitarse, permite que se alivie la concentración local de tensión hidrostática producida por el proceso de cizalla (a volumen constante) localizado. De este modo, es posible el desarrollo inicial de algunas bandas de cedencia por cizalladura.

Estos mecanismos de microdeformación que actúan en la punta de la grieta disipan energía y producen un aumento de la tenacidad.

Este mecanismo se da siempre que la matriz pueda deformarse por cedencia por cizalladura, como en el caso de ABS, PVC, policarbonatos, resinas epoxi o de poliéster.

Finalmente decir que la presencia de partículas rígidas puede causar también incremento de cedencia por cizalladura en la matriz.

Las partículas rígidas inducen una concentración de tensiones en la matriz, similar a la producida por partículas elastoméricas. Pero en el caso de partículas rígidas la concentración de tensiones máxima se da en los polos de la partícula cuando hay adhesión perfecta y en el ecuador cuando no hay adhesión en la interfase partícula-matriz [52,51,57,2].

A pesar de que ambos tipos de partículas pueden inducir deformación por cedencia por cizalladura en la matriz, el comportamiento mecánico de estos dos tipos de polímeros multifásicos es bastante diferente. Las partículas rígidas no son tan eficaces en la mejora de la tenacidad como las elastoméricas debido a su limitada capacidad de deformación por cedencia. Las partículas rígidas no pueden deformarse suficientemente y acabarán por decohesionarse de la matriz. En esta situación no pueden transmitir las cargas y no son

capaces de aumentar la deformación por cedencia de la matriz.

Crazing.

A partir de estudios por microscopía óptica en poliestirenos de alto impacto (HIPS), Bucknall y Smith [58] concluyeron que la función de las partículas elastoméricas es la de iniciar el crecimiento de múltiples crazes en la matriz de poliestireno.

Estudios posteriores [59,60] mediante microscopía electrónica de transmisión evidenciaron que las crazes, frecuentemente, se inician en las partículas elastoméricas.

Bucknall y colaboradores [46,47,61] propusieron dos funciones separadas pero de igual importancia para las partículas elastoméricas. En primer lugar, al aplicar una tensión de tracción, las crazes se inician en los puntos donde la concentración de tensiones es máxima. Estos puntos se encuentran, generalmente, cerca de los ecuadores de las partículas de caucho, como se ha visto anteriormente. Las crazes crecen entonces perpendicularmente a la dirección de la máxima tensión aplicada.

Por otra parte, las partículas elastoméricas son puntos de paro o terminación de crazes, previniendo así el crecimiento de las mismas. Crazes muy largas pueden actuar como lugares para la prematura iniciación y crecimiento de grietas.

El resultado es que se genera un gran número de crazes cortas en contraste con la pequeña cantidad de largas crazes formadas en el mismo polímero cuando no está modificado. Este múltiple crazing, que ocurre en un gran volumen de material modificado, explica la elevada

absorción de energía que tiene lugar durante la fractura así como el extensivo emblanquecimiento que acompaña a la deformación y el fallo.

Se ha encontrado que con partículas rígidas [47,57] también se da este mecanismo de múltiple crazing. Pero son menos efectivas que las partículas elastoméricas debido su la pobre habilidad para actuar como puntos de paro de las crazes, puesto que para servir como terminadores de crazes las partículas deben estar bien adheridas a la matriz, y, como se ha visto anteriormente, las partículas rígidas suelen descohesionarse.

Cedencia por cizalladura y crazing simultáneamente.

Algunos polímeros, como por ejemplo el ABS y el PVC modificado, pueden exhibir ambos mecanismos de refuerzo.

Como regla general el mecanismo que domina en el material refleja simplemente el principal mecanismo de deformación que opera en el polímero de la matriz sin modificar. De forma que en el HIPS, generalmente, el mecanismo dominante es el de crazing, mientras que la cedencia por cizalladura es el principal mecanismo en el PVC y en las epoxi modificadas.

Sin embargo, aspectos microestructurales del polímero reforzado como el tamaño de las partículas afectarán al balance de los mecanismos, así como la velocidad y la temperatura del ensayo.

"Crack-pinning-bowing".

El incremento de la energía de fractura en materiales frágiles debido a la adición de una segunda fase rígida y frágil fue explicado por Lange en 1970 [62]. Este

incremento se logra por la interacción entre el frente de la grieta que avanza y la segunda fase dispersa. La evidencia de esta interacción se obtuvo por estudios fractográficos que mostraron que cuando un frente de grieta en movimiento interacciona con las heterogeneidades presentes en la matriz se forman unas colas en la parte posterior de las inclusiones al juntarse los dos brazos del frente de la grieta que avanzan por diferentes planos.

En la figura 1.8 se representa esquemáticamente este mecanismo que se conoce como "crack-pinning-bowing" o anclaje y arqueado de la grieta.

En la figura 1.8, la línea continua representa una grieta que avanza y las circunferencias una hilera de obstáculos. El frente de la grieta alcanza las partículas y queda anclado, viendo impedida su propagación. Si aumentamos la tensión sobre la probeta el frente de la grieta se arquea. Llega un momento que las partículas no son capaces de aguantar más y la grieta se propaga dejando tras de sí una cola característica en la parte posterior de la partícula.

Durante la primera etapa de la propagación se va creando una nueva superficie y por otra parte la longitud del frente de la grieta aumenta al cambiar su forma entre las posiciones de anclaje. El porcentaje de aumento de la longitud de la grieta depende de la separación entre las partículas.

En este proceso se requiere energía no sólo para crear nueva superficie de fractura, sino que además, por analogía con la teoría de las dislocaciones, se debe suministrar energía a la nueva longitud de grieta creada, que posee una energía de línea.

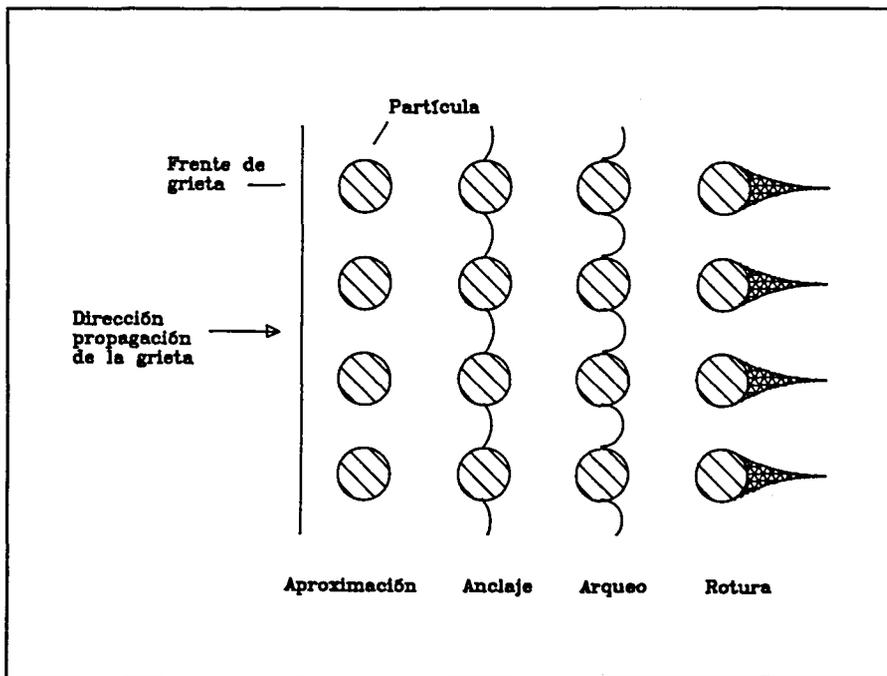


Fig.1.8.-Esquema del mecanismo de anclaje-arqueo de la grieta.

Lange [62] propuso que cuando el frente curvado de grieta alcanza un radio $d_p/2$, donde d_p es la distancia interparticular, la grieta se propaga y crea las colas características. Usando este modelo Lange derivó la siguiente expresión:

$$G_{Ic} = G_{IcM} + 2 \frac{T}{d_p} \quad (1.22)$$

donde G_{Ic} es la energía de fractura del material cargado, G_{IcM} es la energía de fractura de la matriz y T es la energía de línea por unidad de longitud del frente de la grieta. Esta relación predice que la energía de fractura de un material compuesto con partículas rígidas aumentará al disminuir la separación entre partículas.

La separación interparticular es una función del radio de partícula, R_p , y de la fracción en volumen de las mismas,

V_f , y viene dada por [62]:

$$d_p = 4R_p \frac{(1-v_f)}{3V_f} \quad (1.23)$$

Combinando ambas ecuaciones se llega a una expresión que predice que para un determinado tamaño de partícula R_p , la energía de fractura aumenta con V_f .

El problema que nos encontramos al aplicar este análisis es que al representar G_{Ic} frente a $1/d_p$ para diferentes tamaños de partículas obtendríamos líneas de diferentes pendientes. Esto significa que la tensión de línea, T , es una función del tamaño de partícula.

Lange [110] encontró el problema anterior en un sistema vidrio Al_2O_3 , e introdujo un parámetro adimensional $F(R_p)$ en la ecuación (1.22) obteniendo:

$$G_{Ic} = G_{IcM} + 2F(R_p) \frac{T}{d_p} \quad (1.24)$$

donde $F(R_p)$ está comprendido entre 0 y 1. Sin embargo, esta modificación no es muy satisfactoria ya que $F(R_p)$ no tiene un significado físico muy claro.

Este problema ha sido resuelto por Evans [111] quien llevó a cabo un análisis detallado de las tensiones en el interior de un material compuesto reforzado y demostró que hay una justificación teórica para que T varíe con la separación entre partículas.

Evans [111] ha basado sus cálculos en la obtención de la tensión necesaria para propagar las grietas en presencia de inclusiones (σ_c) comparada con la tensión para propagarlas en la matriz sin carga (σ_m). Para ello calculó el aumento de energía de deformación, U , debido a la presencia de las

grietas secundarias. La condición para que se produzca la propagación de la grieta es que la energía de deformación liberada por unidad de área creada sea superior a la energía necesaria para crear la unidad de área. A partir de la expresión de U es posible obtener valores para el cociente σ_c/σ_m .

Para probetas y ensayos idénticos se cumple:

$$\frac{K_{Ic}}{K_{Icm}} = \frac{\sigma_c}{\sigma_m} \quad (1.25)$$

ya que:

$$K_{Ic} = Q\sigma_c\sqrt{a} \quad (1.9)$$

Más tarde Green et al [85] modificaron el análisis de Evans ampliándolo para obstáculos penetrables, profundizando en la forma de las grietas secundarias, su interacción y la posición a partir de la cual se producía la propagación desde las posiciones de anclaje.

Otro aspecto importante del análisis de Evans [111] es que el cociente D_p/d_p es una función simple que sólo depende de V_f :

$$\frac{D_p}{d_p} = \frac{3V_f}{2(1-V_f)} \quad (1.26)$$

D_p es el diámetro de las partículas, d_p la distancia interparticular y V_f la fracción en volumen de partículas de segunda fase.

Evans relaciona el mecanismo de mejora únicamente con V_f , a diferencia del análisis llevado a cabo por Lange donde se introducía una corrección para un mismo V_f dependiendo del tamaño de partícula.

Heredia y Martínez [87] determinaron los valores de K_{Ic} y G_{Ic} para un material compuesto por una resina de poliéster insaturado cargada con microesferas de vidrio y encontraron que K_{Ic} era independiente de D_p para un mismo V_f . Estos resultados coinciden con las predicciones de Evans.

1.5.2.-Relación tensión-deformación

El módulo elástico de un polímero varía cuando se le adiciona una segunda fase. Las partículas elastoméricas disminuyen el valor del módulo elástico del polímero de la matriz, en cambio las partículas rígidas provocan un aumento del valor de E .

Cuando a un polímero se le añade una segunda fase elastomérica la curva tensión-deformación, registrada durante el ensayo de tracción, sufre algunos cambios. Sin embargo, es difícil generalizar acerca de estas variaciones.

Por ejemplo, en resinas epoxi tanto el material sin modificar como el material reforzado con elastómero presentan una curva tensión-deformación de tipo frágil. Aunque en el material reforzado el valor de σ_t es ligeramente inferior y el de ϵ es significativamente superior a los correspondientes valores del material sin modificar.

La inclusión de partículas elastoméricas en el poliestireno para obtener HIPS lleva a curvas carga-desplazamiento completamente diferentes. El poliestireno tiene un comportamiento frágil, presenta linealidad hasta fractura produciéndose un 2% de deformación a rotura, las crazes empiezan a aparecer alrededor del 1.5% de deformación. El HIPS, inicialmente, también tiene un comportamiento lineal, pero con un valor del módulo elástico inferior al del PS.

Más o menos a $1/3$ de la carga de rotura del PS el HIPS llega al punto de cedencia y empieza a deformarse plásticamente. A rotura se alcanzan deformaciones de hasta el 50%. El emblanquecimiento se empieza a detectar alrededor del 1% de deformación y va intensificándose a medida que progresa el ensayo. No se detecta estricción.

El ABS tiene otro comportamiento diferente, además de emblanquecimiento presenta estricción. En el cuello de la estricción se intensifica el emblanquecimiento y el material rompe a deformaciones inferiores que el HIPS.

La ausencia de estricción en el HIPS indica que el principal mecanismo de refuerzo es múltiple crazing, el cual ocurre con un aumento de volumen. Por otra parte, la estricción observada en el ABS refleja una contribución importante del mecanismo de cedencia por cizalladura.

Si se varían los estados de tensión entran en competición los dos mecanismos de refuerzo. Por ejemplo, en el HIPS se ha visto que a tracción se origina múltiple crazing, sin embargo cuando se somete a compresión las partículas elastoméricas inician solamente bandas de cizalladura.

1.5.3.-Relación estructura-propiedades.

Concentración y tamaño de las partículas de segunda fase.

En los polímeros modificados con elastómeros es de enorme importancia estudiar la relación entre la concentración de elastómero y la tenacidad. Sin embargo, no se puede considerar únicamente la cantidad de elastómero dosificado puesto que dicha cantidad puede ser considerablemente diferente de la fracción en volumen de fase elastomérica presente después de la polimerización, la cual se puede calcular directamente por análisis de micrografías del

material resultante. En muchos casos el volumen de la fase elastomérica será mucho mayor que el volumen de elastómero añadido a la matriz debido a la presencia de material de la matriz en el interior de las partículas.

Al querer relacionar la concentración de partículas elastoméricas con el comportamiento a la fractura surgen otras complicaciones. Factores microestructurales tales como la fracción en volumen, el tamaño, la distribución de tamaños y la estructura interna de las partículas están todos interrelacionados, con lo cual es difícil cambiar uno de estos factores independientemente de los otros.

Wagner y Robeson [63] polimerizaron una disolución de estireno con un 6% de polibutadieno a diferentes velocidades de agitación. Encontraron que al disminuir la velocidad de agitación obtenían un aumento de la fracción en volumen de fase elastomérica, variando entre 0.06 y 0.78. Además el tamaño medio de las partículas aumentaba con la fracción en volumen. La resistencia al impacto y la deformación a rotura de los diversos materiales obtenidos presentaban un máximo a una fracción en volumen de elastómero alrededor de 0.2.

Justifican estos resultados teniendo en cuenta que las partículas pequeñas actúan como pobres iniciadores de crazes, mientras que si son muy grandes el número total de partículas que pueden iniciar crazes es bajo. Además, en las partículas pequeñas el nivel de oclusiones es bajo y actúan como lugares de prematura rotura de crazes e iniciación de grietas.

Bucknall y Yoshii [64] modificaron una resina epoxi con un 8.7% en peso del elastómero líquido HYCAR CTBN. Consiguieron diferentes fracciones en volumen de elastómero variando las condiciones de curado. Encontraron una

relación prácticamente lineal entre G_{ic} y la fracción en volumen de elastómero (V_f), hasta V_f máximo alrededor de 0.2.

Bascon et al [65] estudiaron resinas epoxi modificadas con HYCAR CTBN con un ancho rango de concentraciones y encontraron que la energía de fractura pasa por un máximo alrededor del 20% en peso de elastómero.

Este máximo se presenta porque para concentraciones superiores el elastómero no se separa completamente como partículas de segunda fase, quedando en parte disuelto en la fase de la matriz.

Debido a esta compleja interrelación estructural, no podemos esperar una simple relación directa entre la microestructura y la tenacidad.

Adhesión partícula-matriz.

Para que las partículas elastoméricas sean efectivas para controlar el crecimiento de crazes o de las bandas de cizalladura y prevenir una iniciación prematura de la grieta o bien actuar como simples absorbentes de energía por deformación y fractura, estas partículas deben estar adecuadamente unidas a la matriz.

Los primeros HIPS se prepararon por mezcla directa del elastómero (polibutadieno) con el poliestireno. En estos materiales compuestos las partículas elastoméricas presentan una pobre adhesión con la matriz. Posteriormente se prepararon polimerizando una disolución de polibutadieno en estireno. En este caso, durante la polimerización se produce injerto que conduce a una fuerte adhesión en la interfase partícula-matriz. Los HIPS resultantes presentan una tenacidad muy superior a los materiales preparados por

mezcla directa. El método estándar para la preparación de HIPS es por injerto vía copolimerización. De igual forma, el ABS o el PMMA modificado por impacto se preparan por técnicas que conducen a reacciones de injerto.

El desarrollo de la tecnología de copolimerización en bloque [8,9,10] ofrece la posibilidad de preparar un nuevo rango de polímeros multifásicos donde la buena adhesión partícula-matriz puede obtenerse de forma relativamente fácil.

Estos materiales multifásicos se preparan por mezcla directa del polímero de la matriz con un copolímero en bloque adecuado. El copolímero seleccionado debe poseer bloques de la misma naturaleza que la matriz, dichos bloques presentes en la partícula y en la matriz proporcionan una buena adhesión en la interfase.

2.- MATERIALES

2.-MATERIALES

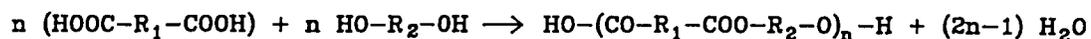
2.1.-DESCRIPCION GENERAL

2.1.1-Resinas de poliéster insaturado

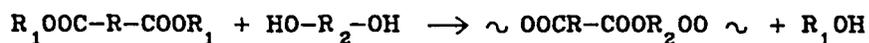
Las resinas lineales de poliéster insaturado se pueden obtener por condensación de un dialcohol con un diácido insaturado y otro diácido saturado. En algunos casos se utiliza un anhídrido en lugar del diácido, entonces la cantidad de agua que se desprende durante la condensación es menor.

El diácido insaturado proporciona las posiciones para el posterior entrecruzamiento, mientras que el diácido saturado reduce el número de estas posiciones disminuyendo así la densidad de entrecruzamientos.

La polimerización a partir del glicol y los diácidos tiene lugar mediante una policondensación con desprendimiento de agua, tal como se indica a continuación:



Otra vía de obtención es por transesterificación:



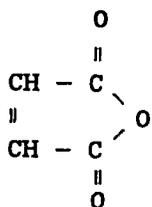
En la práctica una vez finalizada la policondensación, la resina de poliéster se mezcla con un diluyente reactivo que es un monómero no saturado, y con otros aditivos como inhibidores y estabilizantes ultravioleta.

El monómero no saturado disminuye la viscosidad de la resina, facilitando así su manejo, y actúa como agente de entrecruzamiento proporcionando las unidades para enlazar las cadenas tridimensionalmente.

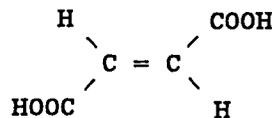
Los inhibidores se mezclan con la resina para eliminar cualquier tendencia de ésta a gelificar prematuramente por influencia del calor, impurezas, etc. El inhibidor más utilizado es la hidroquinona.

Durante la aplicación de la resina se produce la reacción de entrecruzamiento o curado, por copolimerización entre el monómero insaturado y los dobles enlaces presentes en la cadena de poliéster. Esta reacción se lleva a cabo mediante un mecanismo radicalario. Los radicales libres son generados por diferentes sistemas de iniciación y se obtiene como producto final una red tridimensional, es decir un termoestable.

Los ácidos insaturados empleados para la mayor parte de aplicaciones industriales son el ácido maleico (usualmente como anhídrido) o su isómero trans el ácido fumárico.

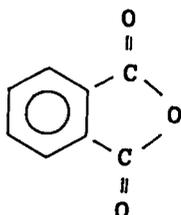


Anhídrido maleico

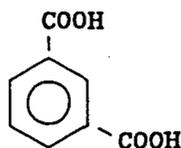


Acido fumárico

Los ácidos saturados más utilizados son el anhídrido ftálico, el ácido isoftálico y el ácido adípico.



Anhídrido ftálico



Acido isoftálico



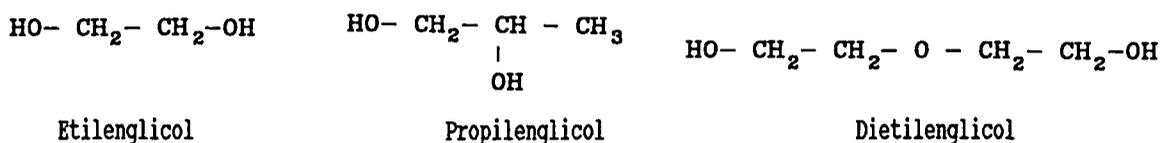
Acido adípico

El anhídrido ftálico es el más utilizado porque proporciona una unión inflexible y por tanto mantiene la rigidez de la

resina curada. Si lo que se quiere es una resina flexible se utiliza ácido adípico.

Los glicoles más empleados son 1-2 propilenglicol y el etilen- glicol que dan resinas con buenas propiedades mecánicas.

También se usa el dietilenglicol dando un producto con mayor flexibilidad, mayor absorción de agua y menor temperatura de distorsión.



Los monómeros de entrecruzamiento para ser eficaces deben cumplir una serie de requisitos : baja tensión de vapor, gran poder disolvente del poliéster dentro de un amplio intervalo de temperaturas, rápida velocidad de copolimerización sin que exista tendencia marcada a la homopolimerización.

Los monómeros vinílicos, y especialmente el estireno son los más utilizados.

Otros monómeros vinílicos de uso poco frecuente son el α -metil-estireno que aumenta las propiedades mecánicas. Este monómero tiene uso restringido debido a su lenta velocidad de polimerización, si se mezcla con estireno se resuelve el problema. El viniltolueno se emplea con los mismos fines que el α -metil-estireno, aunque presenta una mayor exotermicidad y como consecuencia de este efecto térmico aparece amarilleamiento en las piezas finales.

Otros monómeros vinílicos de uso más reducido son : divinilbenceno que da mayor resistencia térmica,

2-vinilpiridina permite curado a bajas temperaturas y acetato de vinilo que da adhesión a materiales solubles en estireno.

También pueden emplearse monómeros acrílicos que aportan mayor transparencia y mejor resistencia a la intemperie. Las resinas con metacrilato de metilo y acrilato de metilo tienen índices de refracción de la luz similares a los del vidrio y de ahí su mayor transparencia.

El curado o entrecruzamiento de la resina se produce, como se ha dicho, por una reacción de copolimerización la cual se lleva a cabo mediante un mecanismo radicalario.

Los radicales libres son suministrados por la descomposición de un iniciador mediante la acción del calor o de un promotor.

Los promotores o aceleradores se utilizan para provocar la descomposición del iniciador a temperatura ambiente. Se suelen utilizar como aceleradores sales orgánicas de cobalto, o alquil-mercaptanos.

El proceso de curado tiene lugar en tres etapas la iniciación, la propagación y la terminación.

Los radicales libres reaccionan primero con el inhibidor que se ha adicionado previamente a la resina.

El número de radicales libres útiles está determinado por los aceleradores o inhibidores presentes y por la velocidad de descomposición del peróxido y debe ser tal que proporcione la velocidad adecuada de polimerización.

Los radicales libres sirven para abrir los dobles enlaces de las cadenas lineales del poliéster o también los de los

monómeros de entrecruzamiento poniendo en marcha la parte del proceso denominada de iniciación.

El paso siguiente es el de propagación o crecimiento de cadena. Los ácidos saturados actúan limitando el crecimiento de cadena ya que reducen el número de centros reactivos útiles para el entrecruzamiento, con lo cual se obtienen resinas más elásticas y flexibles que con densidades de entrecruzamiento mayores.

La terminación del crecimiento del polímero tiene lugar por medio de alguna de las reacciones denominadas de agotamiento, desproporción, acoplamiento o transferencia de cadena. También la viscosidad elevada o el crecimiento de la viscosidad durante la polimerización provoca la terminación.

Una vez finalizado el curado, incluso en el caso más óptimo, queda una pequeña cantidad de insaturaciones que ningún catalizador adicional ni postcurado puede disminuir.

Los cambios físicos y químicos que tienen lugar en los poliésteres durante la polimerización pueden resumirse en una representación gráfica indicando la velocidad de variación de la temperatura de la resina con el tiempo, inmediatamente después de realizar la catálisis y de iniciarse el curado.

La curva exotérmica "standar" SPI a 82.2°C ha sido adoptada como ensayo específico indicativo de la reactividad de la resina.

La curva exotérmica, tal como se muestra en la figura 2.1 nos proporciona tres datos característicos: el tiempo de gelificación, el tiempo de curado y la temperatura máxima alcanzada.

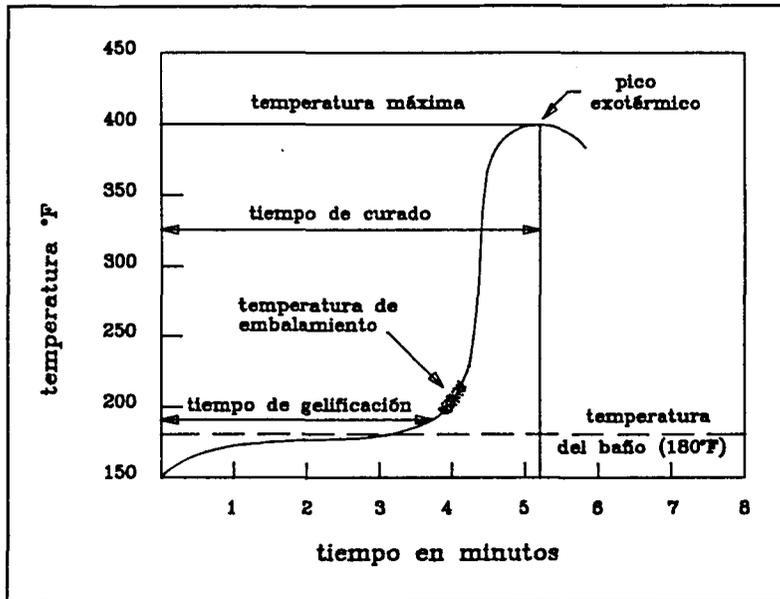


Fig.2.1.-Curva exotérmica.

El tiempo de gelificación se define como el intervalo de tiempo comprendido entre 65.5 y 87.7°C. Y el tiempo de curado como el intervalo entre 65.5°C y el momento en que se alcanza la temperatura máxima (punto más alto de la curva).

Desde un punto de vista práctico el tiempo de gelificación nos indica el punto donde el material deja de ser un fluido viscoso pasando a ser un sólido poco consistente capaz sólo de soportar esfuerzos de cizalla muy débiles. En este punto el material no puede moldearse.

2.1.2.-Poliestireno

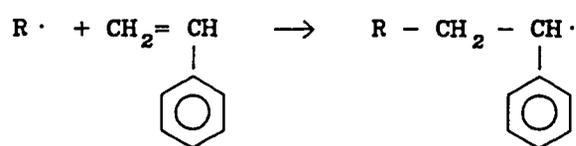
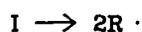
El poliestireno se prepara a partir de estireno mediante una reacción de polimerización en masa, suspensión, solución o emulsión. La polimerización en masa-disolución es el método más utilizado para la fabricación de los PS comerciales.

La polimerización en masa-disolución presenta la ventaja de poder ser un proceso continuo que abarata los costos de producción y da un polímero de alta claridad y muy buenas características mecánicas. La polimerización por suspensión es un proceso discontinuo empleado anteriormente a los procesos continuos en masa disolución actuales. La polimerización por emulsión se usa solamente para producir látex.

El mecanismo de polimerización es radicalario utilizando un iniciador de tipo peróxido. Las etapas de una polimerización radicalaria son: iniciación, propagación y terminación.

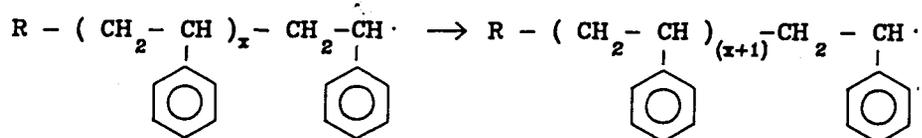
Iniciación:

Cuando los radicales libres son generados en presencia de un monómero vinílico, el radical se añade al doble enlace y se genera otro radical. Si el radical formado por la descomposición del iniciador I es designado por R· entonces:



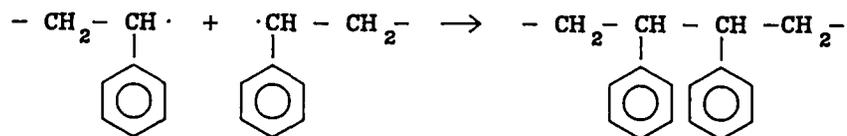
Propagación:

La cadena con radical libre formada en la etapa de iniciación es capaz de adicionar sucesivos monómeros para propagarse.

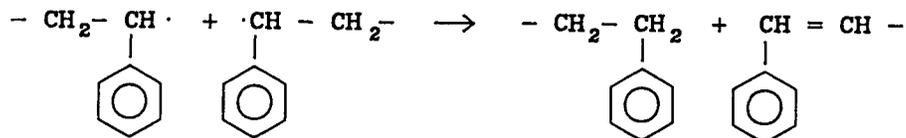


Terminación:

Existe una fuerte tendencia de los radicales libres a reaccionar entre ellos formando un enlace covalente, con la pérdida de la actividad radicalaria. En una polimerización radicalaria esta tendencia está compensada por la baja concentración de radicales libres comparada con la de monómero. Pero a medida que la polimerización va propagándose la concentración de monómero disminuye y llega un momento en que se produce la terminación bien por combinación:



o bien por desproporción:



en la cual el hidrógeno transferido da como resultado la formación de dos moléculas una con grupo final saturado y la otra con grupo final insaturado.

El poliestireno está disponible comercialmente en diferentes grados que pueden agruparse como : de uso general (general purpose), alta fluidez (easy flow) y el contracalórico (heat-resitant).

El poliestireno es un termoplástico de cadena lineal. La posición del anillo bencénico es al azar inhibiendo la cristalización. La temperatura de transición vítrea (T_g) de los poliestirenos comerciales está comprendida entre 90 y 100°C. Debido a esta T_g y a la naturaleza amorfa del polímero el material es duro, rígido, frágil y transparente a temperatura ambiente.

2.1.3.-Elastómeros

La propiedad más importante de los elastómeros es su habilidad de alargarse y contraerse rápidamente, presentando alta resistencia y módulo mientras están alargados y recuperando muy deprisa cuando desaparece la tensión.

Para obtener estas propiedades necesitan ciertos requisitos a nivel de estructura molecular: tienen que estar constituidos por largas cadenas muy flexibles y con fuerzas intermoleculares pequeñas, tener una T_g muy baja, ser amorfos en el estado no tensionado pero preferiblemente desarrollar cristalinidad bajo tensión y poseer una red de entrecruzamiento que restrinja la gran movilidad de las cadenas.

En estado de equilibrio y a temperatura ambiente, las cadenas tenderán a tomar configuraciones en forma de ovillos apelotonados y enredados de naturaleza amorfa.

El proceso mediante el cual se introduce una red de entrecruzamiento en un elastómero se denomina vulcanización, formándose retículos de grandes dimensiones. El principal objetivo del proceso de vulcanización es prevenir la deformación indefinida del material que se encuentra bajo carga.

Cuando se produzca ahora un estiramiento del material éste fluirá fácilmente causando un gran alargamiento en el sentido y dirección de la tensión aplicada, pero llegará un momento en el que se habrá producido el estiramiento de los segmentos de la cadena entre los entrecruzamientos, si se aumenta la tensión se producirá la rotura del material.

Ahora bien, una vez el material estirado, cuando dejemos de aplicar tensión, el material recuperará su forma original puesto que volverá a su estado de equilibrio con los segmentos de las cadenas comprendidos entre los nudos del entrecruzamiento en forma de ovillos.

Como se ha visto, el entrecruzamiento que tiene lugar durante la vulcanización es bajo, de forma que los segmentos de cadena que quedan entre los puntos de entrecruzamiento conservan flexibilidad. Por el contrario, si el grado de reticulación aumenta la distancia entre los puntos de entrecruzamiento disminuye y se forma una red más apretada y menos flexible obteniéndose así un caucho duro o ebonita.

A pesar de que el caucho natural (poliisopreno) tiene propiedades satisfactorias en muchas aplicaciones, actualmente existen varias alternativas sintéticas. El caucho natural es propenso a la degradación química por ozono y tiene poca resistencia a los disolventes. Los cauchos sintéticos son generalmente mejores en estos aspectos.

Algunos de los cauchos sintéticos más utilizados son: poliisopreno sintético, SBR (styrene-butadiene rubber), NBR (butadiene-acrilonitrile rubber), policloropreno, polibutadieno (cis-1,4), etc.

2.2.-COMPOSITES CON MATRIZ TERMOESTABLE

Matriz.

Como matriz termoestable se ha utilizado una resina de poliéster insaturado. Esta resina ha sido suministrada por Río Ródano S.A. que la comercializa con el nombre de Estratil A-228. Para su fabricación se emplea ácido ortoftálico, anhídrido maleico, propilenglicol y como monómero reticulante lleva un 35% de estireno.

La relación molar entre el ácido saturado y el insaturado es de 3/5 y la relación en equivalentes entre la suma de ácidos y el glicol es de 1/1.

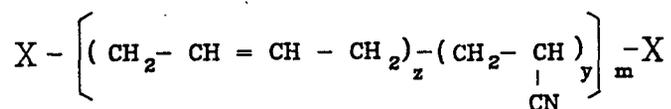
Se trata de una resina líquida de baja viscosidad, aproximadamente 5 poises a 25°C, y un peso específico de 1.12g/cm³. La contracción en volumen de la resina al polimerizar es aproximadamente del 7%.

Para el curado de esta resina se ha utilizado como iniciador peróxido de metil-etil-cetona (MEKP) en solución al 50% y como catalizador octoato de cobalto en solución al 6% en estireno.

Fase elastomérica.

Como segunda fase se han utilizado diferentes elastómeros. Los elastómeros líquidos HYCAR facilitados por B.F. GOODRICH, y otros elastómeros de elevada masa molecular tales como el poliéster termoplástico elastómero HYTREL de Du Pont, así como el PMMA modificado para impacto OROGLAS DR-100 y el modificador de impacto PARALOID BTA estos dos últimos facilitados por ROHM and HAAS ESPAÑA S.A.

Los elastómeros líquidos HYCAR son en general copolímeros butadieno-acrilonitrilo que se pueden representar estructuralmente [66] por:



donde X puede ser: H para HYCAR 1312, -COOH para los HYCAR CTBN, y -CH = CH₂ para los HYCAR VTBN. El HYCAR VTBNX posee en adición al VTBN otros grupos vinilo colgantes, mientras que el HYCAR CTB está formado por un homopolímero de butadieno con grupos carboxilo terminales.

Estos elastómeros son líquidos de elevada viscosidad según el tipo entre 600 y 2500 poises a 27°C lo que equivale a pequeñas masas moleculares ($\bar{M}_n = 3800$ aproximadamente).

En la tabla 2.1 se muestran las características más destacables de los elastómeros líquidos HYCAR usados en este trabajo [66].

Tabla 2.1.-Características básicas de los HYCAR.

HYCAR	% contenido acrilonitrilo	Parámetro Solubilidad	\bar{M}_n	Eq. vinilo en peso	Peso especif. 25°C
CTB 2000*162	0	8.04	4200	-	0.907
CTBN 1300*31	10	8.45	3800	-	0.924
CTBN 1300*8	18	8.77	3600	-	0.948
CTBN 1300*13	26	9.14	3200	-	0.960
VTBN 1300*22	16	-	-	1400	0.984
VTBNX 1300*23	16	-	-	1100	0.985

2.3.-COMPOSITES CON MATRIZ TERMOPLASTICA

Matriz.

Como matriz termoplástica se ha utilizado poliestireno (PS). En este trabajo se han empleado dos grados distintos de poliestireno suministrados por BASF ESPAÑOLA S.A. que los comercializa como K-158 y E-143.

La distribución de masas moleculares de estos dos poliestirenos es prácticamente igual, pero mientras el grado K no contiene lubricante el grado E tiene un 5.5%.

Fase elastómerica.

Como segunda fase se ha utilizado SBS suministrado por REPSOL, y comercializado con el nombre de CALPRENE 416. Este SBS es un grado comercial de copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno, con un contenido en estireno del 30%, se obtiene mediante una polimerización en solución.

3.- METODOS

3.-METODOS

3.1.-PREPARACION DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

3.1.1.-Preparación de las mezclas de resina de poliéster insaturado y partículas elastoméricas

Se prepararon mezclas dosificando diferentes fracciones en peso de los diversos elastómeros a la resina de poliéster insaturado antes del curado. Estas mezclas se sometieron a una fuerte agitación utilizando agitadores magnéticos. La agitación se mantuvo durante el suficiente tiempo hasta observar visualmente uniformidad en la mezcla. En este momento se catalizó para el curado y después la mezcla se coló en un molde donde se curó (18 horas a 30°C) y postcuró (1 hora a 60°C).

Las condiciones de curado [2] tienen que ser tales que el tiempo de gel sea suficiente para permitir la desgasificación de la mezcla y la colada en el molde. Se ha utilizado la siguiente formulación : por cada 100g de resina Estratitil A-228 se adicionaron 1cm³ de peróxido de metil etil cetona (solución al 50% en peso) como iniciador y 0.1cm³ de octoato de cobalto (solución al 6% en peso de estireno) como acelerante.

En la tabla 3.1 se indican todos los materiales compuestos con matriz de poliéster insaturado preparados en este trabajo.

Tabla 3.1.-Materiales compuestos con matriz de poliéster.

MATERIAL	COMPOSICION
HYTREL(10)	100g UP + 10g HYTREL
PARALOID (10)	100g UP + 10g PARALOID
OROGLAS (10)	100g UP + 5g OROGLAS
HYCAR 1312 (10)	100g UP + 10g HYCAR 1312
HYCAR 1312 (10) DOP	100g UP + 10g HYCAR 1312 + 0.25g DOP
CTB (10)	100g UP + 10g HYCAR CTB
CTBN 1300*8 (10)	100g UP + 10g HYCAR CTBN 1300*8
CTBN 1300*8 (15)	100g UP + 15g HYCAR CTBN 1300*8
CTBN 1300*13 (10)	100g UP + 10g HYCAR CTBN 1300*13
CTBN 1300*31 (2.5)	100g UP + 2.5g HYCAR CTBN 1300*31
CTBN 1300*31 (5)	100g UP + 5g HYCAR CTBN 1300*31
CTBN 1300*31 (10)	100g UP + 10g HYCAR CTBN 1300*31
VTBN (2.5)	100g UP + 2.5g HYCAR VTBN
VTBN (5)	100g UP + 5g HYCAR VTBN
VTBN (10)	100g UP + 10g HYCAR VTBN
VTBN (15)	100g UP + 15g HYCAR VTBN
VTBN (20)	100g UP + 20g HYCAR VTBN
VTBN (30)	100g UP + 30g HYCAR VTBN
VTBNX (2.5)	100g UP + 2.5g HYCAR VTBNX
VTBNX (10)	100g UP + 10g HYCAR VTBNX
VTBNX (20)	100g UP + 20g HYCAR VTBNX
VTBNX (30)	100g UP + 30g HYCAR VTBNX
VTBNX (35)	100g UP + 35g HYCAR VTBNX

El molde consistía en dos placas de vidrio que tenían adheridas una lámina de PET de espesor 0.3mm, entre estas placas se colocó un separador de caucho de 6mm, tal como se indica en la figura 3.1, y el conjunto se mantuvo rígidamente unido mediante pinzas que ejercían suficiente presión para que no existieran pérdidas de material ni entradas de aire al interior del molde.

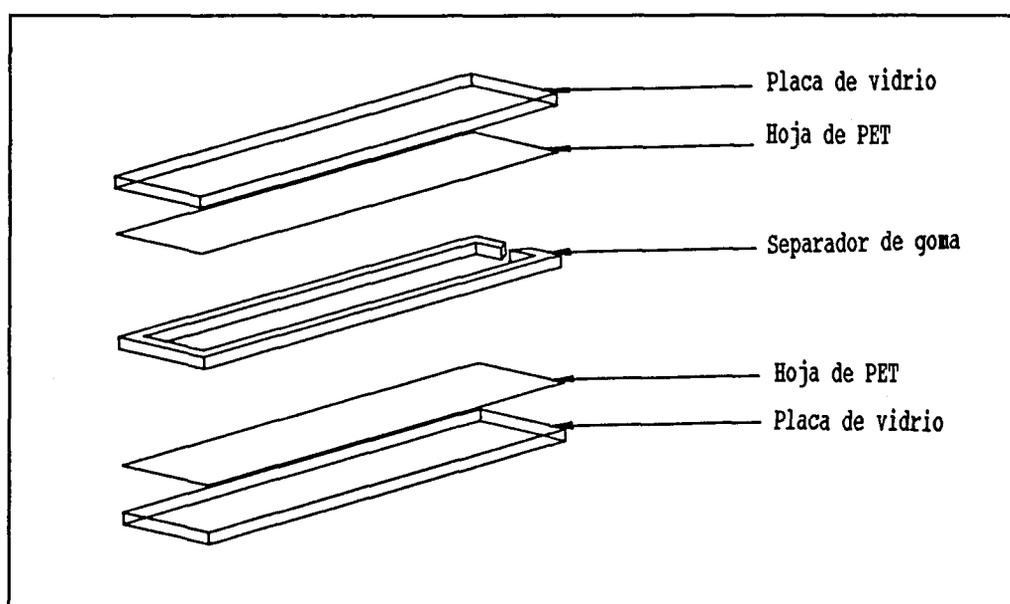


Fig.3.1.-Esquema del molde para la preparación de una plancha de material compuesto.

3.1.2-Preparación de mezclas de poliestireno y SBS.

Los materiales compuestos de PS y SBS se obtuvieron mediante mezcla en una extrusora y posterior granceado.

Se adicionó a cada 100 g de PS diferentes cantidades de SBS. Las mezclas así obtenidas se designaron por una letra, K ó E que determina el tipo de PS utilizado, seguida de un número que especifica los gramos de SBS añadidos a cada 100 g de PS.

En algunos casos se sometió a la mezcla a un segundo proceso de extrusión-granceado, se especificará con un dos en números romanos (II).

En la tabla 3.2 se indican los materiales compuestos con matriz de poliestireno preparados en este trabajo.

Tabla 3.2.-Materiales compuestos con matriz de poliestireno.

MATERIAL	COMPOSICION	OBSERVACIONES
K-10	100g PS-K + 10g SBS	-
KII-10	100g PS-K + 10g SBS	Extruido 2 veces
E-2	100g PS-E + 2g SBS	-
EII-2	100g PS-E + 2g SBS	Extruido 2 veces
E-2.5	100g PS-E + 2.5g SBS	-
E-5	100g PS-E + 5g SBS	-
E-7.5	100g PS-E + 7.5g SBS	-
E-10	100g PS-E + 10g SBS	-
E-15	100g PS-E + 15g SBS	-
E-20	100g PS-E + 20g SBS	-
E-25	100g PS-E + 25g SBS	-
EII-25	100g PS-E + 25g SBS	Extruido 2 veces

3.2.-PREPARACION DE PROBETAS

3.2.1.-Probetas de tracción

Las probetas en forma halterio utilizadas para el ensayo de tracción se han obtenido de dos formas diferentes dependiendo del tipo de material compuesto a ensayar.

Para los materiales compuestos con resina de poliéster insaturado y partículas elastoméricas las probetas normalizadas tipo halterio se han obtenido a partir de las dos mitades resultantes del ensayo de torsión doble. La mecanización se realizó utilizando una fresadora de copia marca CEAST.

Para los materiales compuestos con PS y SBS se ha utilizado la probeta tipo I según la norma ASTM D-638 [67] que se obtuvo por inyección en el molde de la figura 4 de la norma ASTM D-647 [68].

3.2.2.-Probetas de flexión

Para el ensayo de flexión se han utilizado probetas en forma prismática. Con los materiales compuestos por UP y elastómeros se emplearon, como probetas, las dos mitades obtenidas del ensayo de torsión doble, puliendo previamente las superficies de fractura. Las dimensiones nominales de dichas probetas fueron 85 * 20 * 6 mm.

En el caso de materiales compuestos por PS y SBS la barra prismática se obtuvo por inyección en el molde de la figura 4 de la norma ASTM D-647, la probeta utilizada tenía las dimensiones 6.35 * 12.7 * 55.88 mm que se consiguieron cortando por la mitad la barra inyectada.

3.2.3.-Probetas de compresión

Se utilizaron probetas en forma de barra prismática obtenidas por inyección tal como se describe en el apartado anterior, y de dimensiones $6.35 * 12.7 * 127$ mm, sirviendo cada una de estas barras para realizar cinco ensayos.

3.2.4.-Probetas para ensayos de la mecánica de la fractura

Probetas de torsión doble

Las probetas de torsión doble, cuya geometría se muestra en la figura 3.2, se obtuvieron por mecanizado a partir de las planchas de los diferentes materiales compuestos. Las dimensiones nominales de las probetas fueron de $85 * 40 * 6$ mm, y se mecanizaron las entallas longitudinales a 1.75 mm de profundidad.

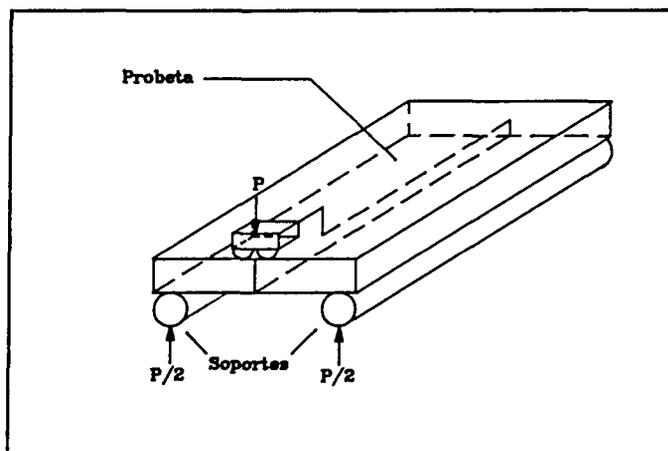


Fig.3.2.-Geometría probeta DT.

Probetas de flexión por tres puntos (SENB)

Para la preparación de las probetas SENB, cuya geometría se muestra en la figura 3.3, se partió de la barra prismática obtenida por inyección que se cortó dejando la probeta con

unas dimensiones de 6.36 * 12.7 * 55.88 mm que guarda las relaciones establecidas en el protocolo de norma del EGF [69]. Las entallas con la forma según la norma ASTM D-256 [70] se realizaron en una entalladora motorizada marca CEAST.

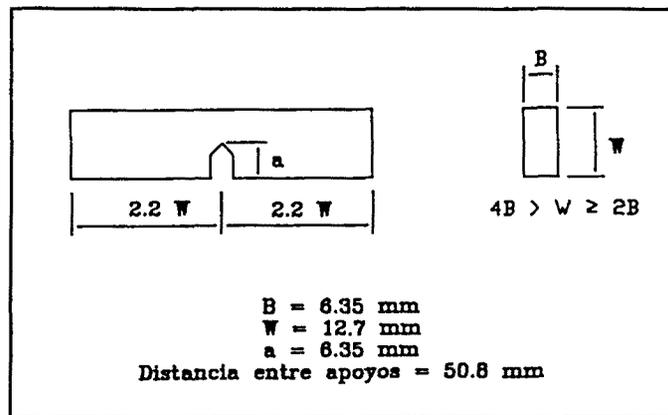


Fig.3.3.-Geometría probeta SENB.

3.3.-CARACTERIZACION

3.3.1.-Estudio de la microestructura

La morfología de los materiales compuestos se examinó por microscopía electrónica de transmisión (MET). Las muestras fueron sometidas a un tratamiento de tinción con vapores de OsO_4 durante 72 horas [71] y posteriormente mediante un ultramicrotomo SORVALL se obtuvieron cortes muy finos que se depositaron sobre rejillas y se observaron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 1200 EXII. El OsO_4 se fija a los dobles enlaces residuales del elastómero. La osmificación permite una tinción específica dando así contraste y al mismo tiempo da rigidez a la fase elastomérica posibilitando la obtención de cortes ultramicrotómicos.

3.3.2.-Determinación de la fracción en volumen (V_f) y del tamaño medio (\bar{r}) de las partículas de segunda fase.

En las mezclas de UP y segunda fase elastomérica se aplicó las técnicas de metalografía cuantitativa para determinar la fracción en volumen de segunda fase y el radio medio de las partículas, cuando éstas tenían forma esférica.

De las planchas de los diferentes materiales compuestos se extrajeron porciones que primero se desbastaron a fin de obtener una superficie plana y luego se pulieron utilizando paños metalográficos y alúmina como agente abrasivo.

Una vez obtenidas las superficies pulidas se observaron en un microscopio óptico ZEISS, tomándose, como mínimo, 4 micrografías, para cada material a analizar, de diferentes zonas de la superficie pulida.

Estas micrografías fueron analizadas determinándose la forma, tamaño y fracción en volumen de las partículas de segunda fase.

Una rejilla de medida, formada por una distribución uniforme de puntos, se colocó en una posición al azar sobre la micrografía y se determinó la fracción P_p . P_p es la fracción del número total de puntos que caen sobre la segunda fase. Se repitió este procedimiento varias veces sobre cada una de las micrografías, obteniéndose así diversos valores de P_p , se calculó el valor medio el cual es igual a la fracción en volumen (V_f) de partículas de segunda fase [72].

Para obtener el radio medio de las partículas elastoméricas se cubrieron las micrografías con una malla cuadrada y fueron contados N_L y N_A que corresponden, respectivamente, al número de partículas interceptadas por unidad de longitud de una línea de la malla al azar y al número de partículas interceptadas por unidad de área de un plano al azar.

Con los valores de N_L y N_A se puede calcular el radio medio y la fracción en volumen, que para partículas esféricas vienen dados por las expresiones [72]

$$\bar{r} = \frac{2N_L}{\pi N_A} \quad (3.1)$$

$$V_f = \frac{8N_L^2}{3\pi N_A} \quad (3.2)$$

La fracción en volumen se obtuvo de dos formas diferentes usando el valor de P_p o bien a partir N_L y N_A . Se comprobó

que había concordancia en todos los casos entre estos dos valores de V_f .

Para las mezclas PS y SBS la fracción en volumen de segunda fase y el tamaño medio de partícula se obtuvieron utilizando un analizador automático de imágenes marca MICROM-IP 1.6.

Dichos analizadores se basan en el hecho de que los varios constituyentes estructurales de una muestra tienen diferente poder reflector, y analizan una señal electrónica que es proporcional al nivel de gris de estos constituyentes.

Las imágenes analizadas fueron micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, técnica que ya se ha explicado. Se analizaron cinco micrografías para cada material.

3.3.3.-Determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g)

Se determinaron las temperaturas de transición vítrea tanto de los materiales de partida como de las mezclas por análisis térmico diferencial en un calorímetro METZLER.

En los materiales compuestos (mezclas) sólo se observa una temperatura de transición vítrea que corresponde a la de la matriz, puesto que la técnica utilizada es poco sensible para detectar la temperatura de transición vítrea de la fase elastomérica debido a la baja proporción de elastómero en las mezclas. Probablemente utilizando la técnica DMA se habría podido detectar la temperatura de transición vítrea de la fase elastomérica.

3.3.4.-Determinación de las distribuciones de las masas moleculares

Para los poliestirenos (PS) y para las mezclas de PS y SBS se determinaron las masas moleculares medias en peso y en número por cromatografía de permeabilidad en gel en un cromatógrafo líquido WATERS. Como eluyente se utilizó tolueno.

Una pequeña cantidad de material se disolvió en tolueno obteniéndose disoluciones del 0.1% (peso/volumen), se inyectaron en la columna 50 microlitros de dicha disolución.

En el caso de las mezclas, quedaba un residuo correspondiente al SBS que es insoluble en tolueno. Se separó el líquido del residuo y se determinó así la masa molecular media del poliestireno presente en las mezclas.

3.3.5.-Determinación del índice de fluidez (MFI)

De los poliestirenos (PS) y de las mezclas PS-SBS se determinaron los índices de fluidez conforme a la norma ASTM D-1238 [73] a 200°C y 5000, 3800 y 2160gf en un plastómetro CEAST.

3.4.-ENSAYOS MECANICOS

Los ensayos mecánicos que se han realizado sobre los diferentes materiales son: ensayo de tracción, ensayo de flexión y ensayo de compresión en deformación plana. Además se han llevado a cabo ensayos de mecánica de la fractura.

Estos ensayos se han realizado en una máquina universal de ensayos INSTRON a temperatura ambiente.

En las mezclas PS-SBS se ha querido estudiar la influencia de la velocidad de deformación sobre el comportamiento del material, para lo cual los ensayos se han llevado a cabo a cinco velocidades de separación de las mordazas diferentes: 50, 10, 5, 0.5 y 0.1 mm/min.

Se han ensayado, como mínimo, cinco probetas de cada material.

3.4.1.-Ensayo de tracción

La tensión de cedencia a tracción, la deformación y el módulo elástico se han determinado siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D-638 [67]. Las probetas utilizadas se describen en el apartado 3.2.1.

Para determinar el módulo elástico y la deformación se utilizó un extensómetro marca INSTRON 2630-032 con una distancia entre galgas de 25mm y un recorrido máximo de 12.5mm, permitiendo determinar deformaciones del 50% como máximo.

3.4.2.-Ensayo de flexión

Mediante el ensayo de flexión se han determinado los valores del módulo elástico y de la tensión máxima a

flexión en la cara de tracción.

Las probetas utilizadas se describen en el apartado 3.2.2, la distancia entre apoyos ha sido de 70 mm para los materiales con matriz de poliéster insaturado y de 50.8 mm para los materiales compuestos con matriz de poliestireno.

Cuando solicitamos una barra prismática a una flexión por tres puntos la distribución de tensiones en la sección central tiene forma triangular, tal como se muestra en la figura 3.4, de forma que las tensiones máximas se encuentran en la parte superior e inferior. Las fibras longitudinales de la parte superior están sometidas a compresión y las de la parte inferior a tracción, encontrándose en la parte central una línea neutra.

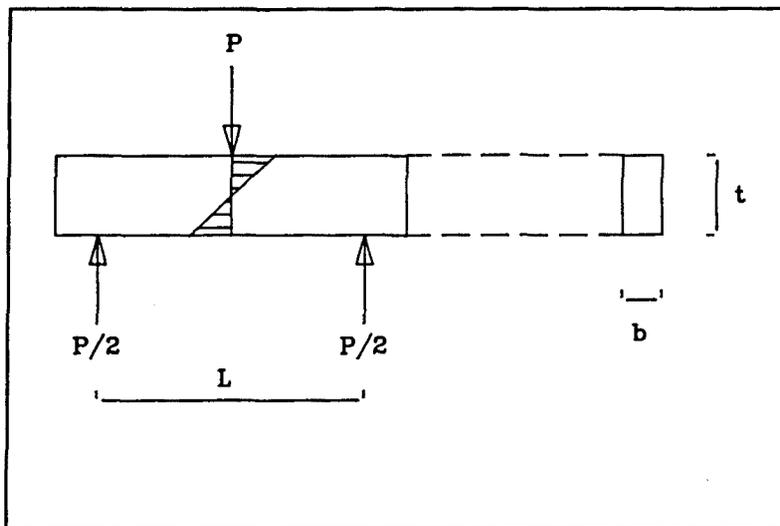


Fig.3.4.-Distribución de tensiones en una barra sometida a flexión.

Siempre que trabajemos en el dominio elástico del material, la flecha (Y) en el centro de la probeta viene dada por [74]

$$Y = \frac{PL^3}{48EI} \quad (3.3)$$

donde P es la carga aplicada, L es la distancia entre apoyos, E el módulo de Young del material e I es el momento de inercia de la sección.

El momento de inercia de una sección rectangular es [74]:

$$I = \frac{bt^3}{12} \quad (3.4)$$

donde b es la anchura y t la altura de la probeta.

Combinando las ecuaciones (3.3) y (3.4) obtenemos:

$$E = \frac{PL^3}{4Ybt^3} \quad (3.5)$$

La ecuación (3.5) nos permite obtener el módulo de Young del material en función de la geometría de la probeta y de la flecha producida al aplicar una carga.

3.4.3.-Ensayo de compresión en deformación plana

La tensión de cedencia a compresión se ha determinado solamente para las mezclas PS-SBS. El ensayo de compresión en deformación plana se ha llevado a cabo siguiendo la técnica descrita por Williams y Ford [75], cuya geometría se muestra en la figura 3.5, siendo la anchura del soporte de compresión de 5mm.

Se utilizaron las probetas en forma de barra prismática descritas en el apartado 3.2.3, que fueron untadas con bisulfuro de molibdeno antes de ser ensayadas.

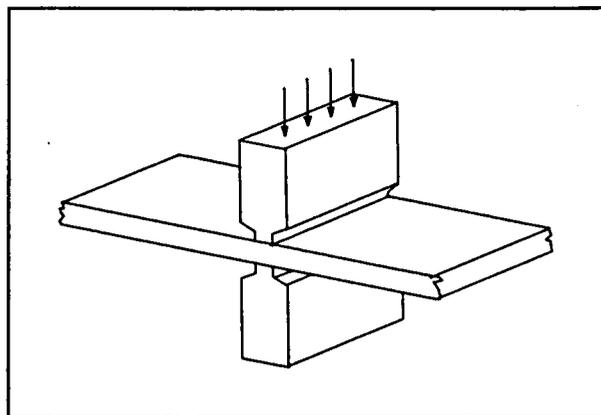


Fig.3.5.- Geometría del ensayo de compresión en deformación plana.

3.4.4.-Ensayos de la mecánica de la fractura

Para estudiar la fractura de los polímeros rígidos, que generalmente son frágiles, se utilizan varias geometrías. Mediante estos ensayos se determina K_{Ic} y G_{Ic} .

Para el estudio de la fractura de los materiales descritos en este trabajo se han utilizado dos de estas geometrías. El ensayo de torsión doble (DT) ha servido para determinar de una forma fácil y rápida los parámetros de la fractura de las mezclas de poliéster insaturado y elastómero y el ensayo SENB se ha utilizado para estudiar la fractura de las mezclas PS-SBS.

Ensayo de torsión doble

En el ensayo de torsión doble la complianza cambia linealmente con la longitud de la grieta, como se verá más adelante. Por lo tanto, $\partial C/\partial a$ es constante y K_{Ic} es independiente de la longitud de la grieta a . Esta característica hace que este ensayo sea muy interesante cuando se quiere relacionar K_{Ic} ó G_{Ic} con la velocidad de propagación de la grieta o cuando el valor de la longitud

de la grieta es difícil de medir tal como ocurre en probetas opacas o inmersas en un líquido.

Existen varias recopilaciones y análisis detallados de esta técnica [76,77,78,79,80,81].

En la figura 3.2 se ha mostrado la geometría del ensayo de torsión doble.

La probeta es de forma rectangular con una entalla longitudinal que la atraviesa en su totalidad. Dicha probeta se apoya simétricamente sobre dos soportes, y la carga se aplica tal como se muestra en la figura 3.2. Se trata de dos prismas sometidos a torsión.

A partir de un análisis básico de una barra de sección uniforme no circular bajo torsión pura se obtiene la siguiente relación para el ángulo de torsión por unidad de longitud (θ_1) [74]:

$$\theta_1 = \frac{M_t}{\Psi t^3 W G} \quad (3.6)$$

donde M_t es el momento de torsión aplicado, Ψ es un factor tabulado [74] que depende de las dimensiones del prisma, W es la anchura del prisma, t es el espesor del prisma y G el módulo de elasticidad por cortadura.

Como se ve el ángulo de torsión por unidad de longitud es proporcional al momento torsor y puede representarse por:

$$\theta_1 = \frac{M_t}{R} \quad (3.7)$$

donde r es una constante que se conoce como rigidez de torsión del prisma.

Por otro lado:

$$M_t = \frac{PW_m}{2} \quad (3.8)$$

donde P es la carga aplicada y W_m es el brazo del par de torsión aplicado.

Cuando se aplica la carga a la probeta la grieta empieza a propagarse, tal como se indica en la figura 3.6.

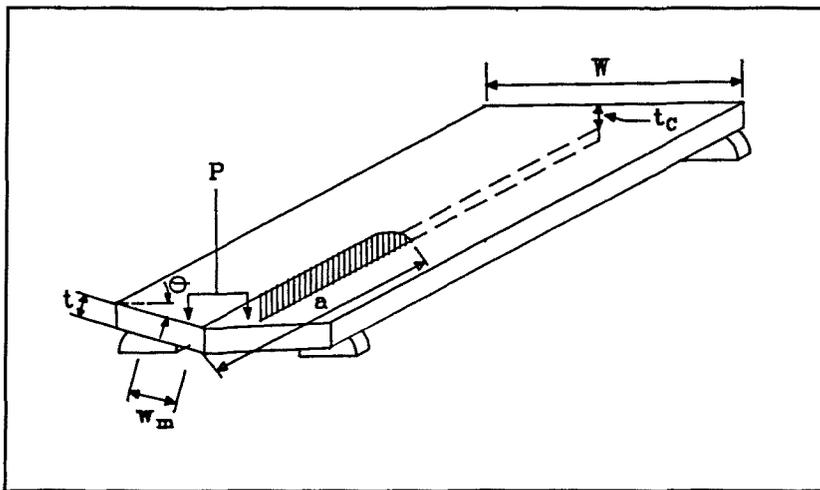


Fig.3.6.-Esquema de una probeta de DT bajo carga.

θ_1 es el ángulo de torsión por unidad de longitud mientras que el ángulo de torsión total θ es [74]:

$$\theta = \frac{M_t a}{R} \quad (3.9)$$

donde a es la longitud de la grieta.

Combinando las ecuaciones (3.8) y (3.9) obtenemos:

$$\theta = \frac{PW_m a}{2R} \quad (3.10)$$

En el caso de materiales frágiles el ángulo de torsión en el ensayo es pequeño. La relación para ángulos pequeños es:

$$\theta = \sin\theta = \tan\theta \quad (3.11)$$

Llamamos Y al desplazamiento vertical que tiene el punto de aplicación de la carga, tal como se ve en la figura 3.6:

$$\theta = \tan\theta = \frac{Y}{W_m} \quad (3.12)$$

A partir de las ecuaciones (3.10) y (3.12) obtenemos:

$$Y = \frac{PW_m^2 a}{2R} \quad (3.13)$$

La complianza ($C = Y/P$) para esta geometría será:

$$C = \frac{W_m^2 a}{2R} \quad (3.14)$$

La ecuación (3.14) indica que la complianza es directamente proporcional a la longitud de la grieta.

Utilizando la ecuación (1.4) que relaciona la G_{Ic} con la complianza:

$$G_{Ic} = \frac{P_c^2}{2t_n} \frac{\partial C}{\partial a} \quad (1.4)$$

obtenemos:

$$G_{Ic} = \frac{P_c^2 W_m^2}{4t_n R} = \frac{P_c^2 W_m^2}{4t_n t^3 W G \Psi(d)} \quad (3.15)$$

La expresión para K_{Ic} la obtenemos teniendo en cuenta por un lado la relación entre el módulo de Young (E) y el módulo de elasticidad por cortadura, ecuación (3.16) y por otro la relación entre G_{Ic} y K_{Ic} ecuaciones (1.18) y (1.19) de la introducción:

$$\frac{E}{2G} = (1+\nu) \quad (3.16)$$

donde ν es el coeficiente de Poisson.

Sustituyendo (3.16) y (1.18) en (3.15) obtenemos la expresión de K_{Ic} para tensión plana (3.17):

$$K_{Ic} = P_c W_m \sqrt{3 \frac{(1+\nu)}{W t^3 t_n \Psi(d)}} \quad (3.17)$$

y utilizando la ecuación (1.19) obtenemos la expresión de K_{Ic} para deformación plana (3.18):

$$K_{Ic} = P_c W_m \sqrt{\frac{1}{W t^3 t_n \Psi(d) (1-\nu)}} \quad (3.18)$$

donde P_c es la carga crítica para la propagación de la grieta, W_m es el brazo del momento aplicado, ν es el coeficiente de Poisson del material (en nuestros materiales compuestos hemos estimado $\nu = 0.39$), W es la anchura de la probeta, t el espesor, t_n el espesor en el plano de la grieta y Ψ es una corrección geométrica que viene dada por [80]:

$$\Psi(d) = 1 - 0.6302d + 1.20de^{-\frac{\pi}{d}} \quad (3.19)$$

donde $d = 2t/W$.

Como puede observarse K_{Ic} es independiente de la longitud de la grieta.

Las dimensiones nominales de las probetas y la forma de obtenerse se especifica en el apartado 3.2.4. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente a una velocidad de separación de las mordazas de 0.5 mm/min.

Ensayo SENB

a) Determinación de K_{Ic} y G_{Ic} mediante el ensayo SENB

Para las mezclas de PS-SBS los parámetros de fractura han sido determinados mediante el ensayo SENB.

El ensayo SENB (single edge notched bend) o también llamado de flexión por tres puntos se ha realizado conforme al protocolo de norma para materiales plásticos [69] propuesto por el Grupo Europeo de Fractura. Este protocolo cubre aspectos importantes en plásticos que no se tienen en cuenta en la norma ASTM E-399 para metales [82], como es la determinación de G_c .

Durante el ensayo se registra la curva carga-desplazamiento. En el caso ideal se obtiene un diagrama lineal con una pendiente abrupta de la carga de cero hasta el punto de iniciación del crecimiento de la grieta. Cuando esto ocurre K_0 se calcula a partir de la carga máxima. En algunos casos se presenta una no linealidad en el diagrama. Esto significa que el valor de la carga real de iniciación no es el valor de carga máxima, y es dudosa una definición exacta de la iniciación, pero se asume la regla arbitraria de la norma ASTM E-399 [82].

En la figura 3.7 se muestra de forma exagerada el diagrama para el caso de no linealidad.

En el diagrama de la figura 3.7 se dibuja la línea de complianza inicial C . Esta se incrementa luego un 5% y se dibuja otra línea que corresponde a $C+5\%$. Si la carga máxima cae entre estas dos líneas, entonces se utiliza P_{max} para calcular K_0 . Si la línea $C+5\%$ corta la curva carga-desplazamiento se determina P_s , y se toma este valor como la carga de iniciación de la grieta.

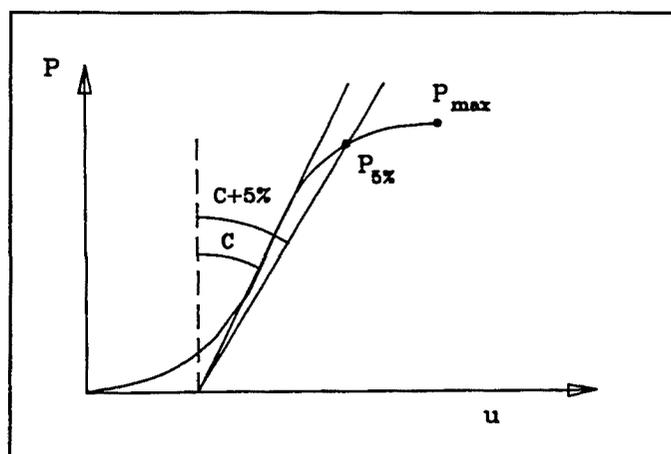


Fig.3.7.-Diagrama de no linealidad..

Para estar en las condiciones de la LEM se debe cumplir que $P_{max}/P_{5t} < 1.1$. Si $P_{max}/P_{5t} > 1.1$ el ensayo no es válido para determinar K_{Ic} porque puede ser posible que K_Q no guarde relación con K_{Ic} .

Los valores de K_{Ic} se calcularon utilizando la expresión [69]:

$$K_{Ic} = f \frac{P}{BW^{1/2}} \quad (3.20)$$

donde P es la carga de rotura, B es el espesor de la probeta, W es la altura de la probeta y f un factor geométrico.

El factor geométrico f se puede calcular según la expresión [69]:

$$f = 6A^{1/2} \frac{[1.99 - A(1-A)(2.15 - 3.93A + 2.7A^2)]}{(1+2A)(1-A)^{3/2}} \quad (3.21)$$

donde $A = a/W$.

En nuestro caso $A = 0.5$ de lo que resulta $f = 10.65$ y por lo tanto:

$$K_{IC} = 10.65 \frac{P}{BW^{1/2}} \quad (3.22)$$

Los valores de G_{IC} se determinaron mediante el método descrito en el protocolo de norma [69]:

$$G_{IC} = \frac{U}{BW\phi} \quad (3.23)$$

donde B es el espesor de la probeta, W es la altura de la probeta, ϕ es un factor de calibración que se encuentra tabulado en el protocolo de norma y para nuestro caso toma el valor de 0.234 y U es la energía corregida.

El valor de la energía medida en el ensayo SENB corresponde al área debajo la curva del gráfico carga-desplazamiento (figura 3.8-a).

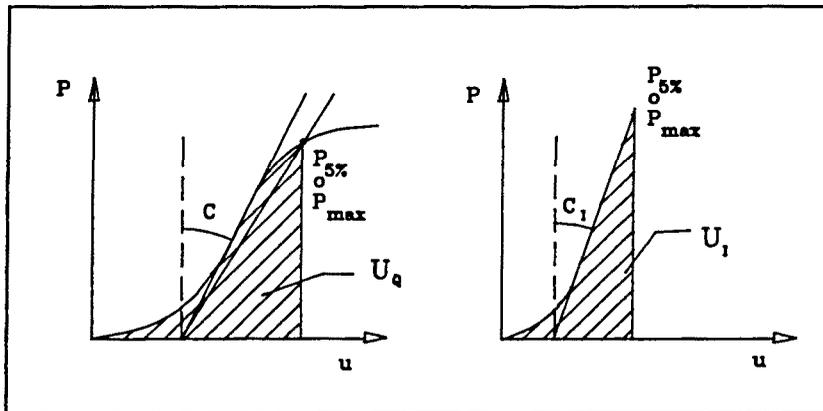


Fig.3.8.-Método de corrección de la energía

- a) Ensayo SENB.
- b) Ensayo de indentación.

Sin embargo esta energía debe corregirse por los efectos de indentación. Para lo cual, el protocolo de norma propone realizar un ensayo de indentación, cuya geometría se muestra en la figura 3.9.

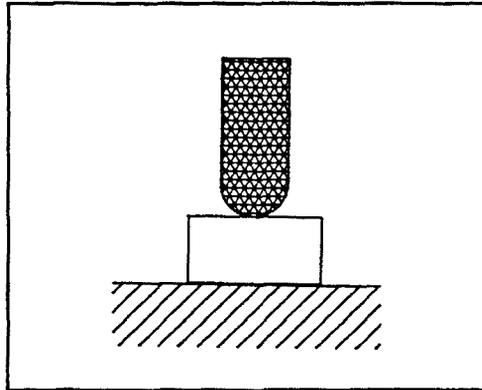


Fig.3.9.-Geometría del ensayo de indentación.

De este ensayo obtenemos un valor de energía (U_I) calculando el área debajo la curva del gráfico carga-desplazamiento para el mismo valor de carga de rotura del ensayo SENB (figura 3.8-b).

La energía corregida será:

$$U_{(corregida)} = U_{(SENB)} - [U_I + U_{I/2}] \quad (3.24)$$

donde U_I es la energía de indentación.

Para obtener el valor de K_{Ic} y G_{Ic} se han ensayado como mínimo 5 probetas de cada material. Así mismo, se ha realizado el ensayo de indentación, para cada material y a las diferentes velocidades de separación de las mordazas, con 5 probetas.

El ensayo se realizó en una máquina universal de ensayos marca INSTRON a temperatura ambiente y a cinco velocidades de separación de las mordazas (50, 10, 5, 0.5 y 0.1mm/min), utilizando una distancia entre apoyos de 50.8mm. Con algunas mezclas el ensayo se llevó a cabo solamente a una velocidad de separación de las mordazas, en estos casos se realizó a 10mm/min que es la velocidad recomendada en el protocolo de norma.

b) Determinación de las curvas J-R mediante el ensayo SENB.

Para polímeros, el crecimiento estable de grietas se mide utilizando varias probetas cargadas a diferentes desplazamientos (técnica de múltiples probetas), o bien a partir de la complianza medida durante ciclos de carga-descarga utilizando una sola probeta (técnica de una probeta).

Para este ensayo se pueden utilizar dos geometrías de probeta diferentes: CT (Compact Tension) o SENB (Flexión por tres puntos). Para asegurar condiciones de deformación plana en la punta de la grieta las dimensiones de las probetas deben guardar la relación: $W = 2B$, donde W es la anchura de la probeta y B es el espesor.

En este trabajo se han estudiado las curvas J-R de las diferentes mezclas utilizando el método de varias probetas para garantizar una velocidad de deformación constante. La geometría empleada ha sido la SENB, en el apartado 3.2.4 se especifican las dimensiones y la forma de obtención de dichas probetas.

La curva J-R se obtiene representando gráficamente J. frente a Δa , y se ajustan los puntos a una curva exponencial del tipo:

$$J = B \Delta a^C \quad (3.25)$$

donde B y C son constantes.

A fin de poder medir la propagación de la grieta (Δa) se colocó una gota de tinta china en el fondo de la entalla, de forma que al propagarse la grieta, la tinta por capilaridad penetra en el material. Una vez seca la tinta se rompió la probeta totalmente por impacto y Δa quedó

revelado, facilitando así la medida del crecimiento de la grieta. El valor de Δa se midió en un proyector de perfiles marca NIKON 6C que está equipado con un banco micrográfico que nos permitió medir con una precisión de 0.001 mm.

El valor de J_0 se calculó para cada probeta utilizando la relación [84]:

$$J_0 = \frac{\eta U}{B(W-a)} \quad (3.26)$$

donde:

J_0 es la resistencia a la fractura

η es igual a 2 para SENB

B , W y a son las dimensiones de la probeta

y U es la energía absorbida durante el ensayo.

La energía U corresponde al área debajo la curva carga-desplazamiento.

Puesto que crecimientos de grieta muy pequeños son difíciles de medir y por tanto pueden conducir a error, se traza una línea de exclusión a 0.05mm paralela al eje J , tal como se muestra en la figura 3.10. Para asegurar que los valores de la resistencia a la fractura son independientes del tamaño de la probeta se sigue el procedimiento adoptado por el E.G.F. para materiales dúctiles [83] que introduce un límite Δa_{max} por encima del cual J -crecimiento de grieta controlado no puede garantizarse.

$$\Delta a_{(max)} = 0.1(W-a) \quad (3.27)$$

En nuestro caso $\Delta a_{(max)} = 0.635$. Se dibuja una segunda línea de exclusión a $\Delta a_{(max)}$ paralela al eje J , tal como se indica en la figura 3.10.

Los datos obtenidos deben estar espaciados según se indica en la figura 3.10, para lo cual dividimos la zona

comprendida entre las dos líneas de exclusión en 4 partes iguales, se requiere un mínimo de tres puntos en la primera área, dos puntos en la segunda y un punto en cada uno de los cuadrantes restantes.

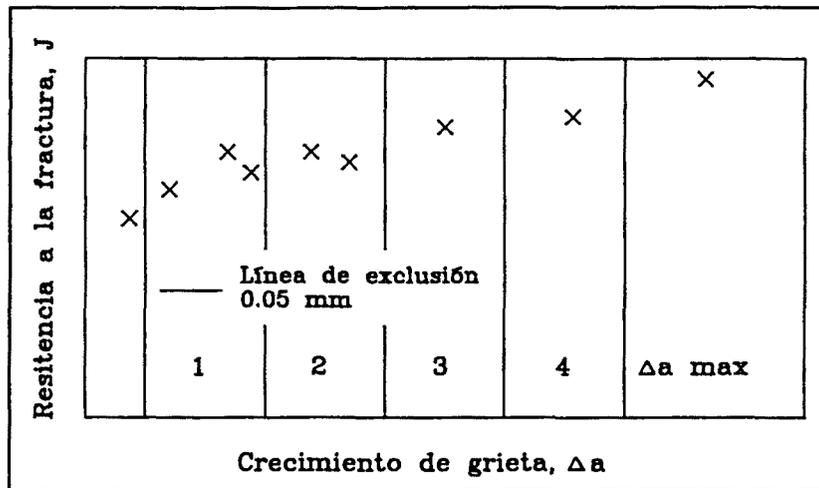


Fig.3.10.-Requisitos de espaciado de datos en el ensayo SENB para la determinación de la curva J-R.

El protocolo de ensayo [84] nos indica también cómo determinar el parámetro de fractura $J_{0.2}$, que mide la resistencia a la fractura a 0.2 mm del crecimiento total de la grieta, y que se usa para obtener una estimación de J cerca del punto de iniciación de la grieta.

Los ensayos se han realizado en una máquina universal de ensayos INSTRON, a temperatura ambiente y a una velocidad de desplazamiento de las mordazas de 1 mm/min. Antes de proceder al ensayo las entallas se agudizaron con una cuchilla de afeitar y se les añadió la tinta china.

3.5.-FRACTOGRAFIA

Las superficies de fractura se examinaron en un microscopio óptico de reflexión marca ZEISS y también en un microscopio electrónico de barrido (MEB) PHILLIPS 55 y JEOL JSM 6400. En este último caso, para hacer las superficies conductoras, éstas se metalizaron previamente a su observación mediante la deposición de una delgada capa de oro. En algún caso, a fin de distinguir la fase que contiene caucho, las superficies de fractura se trataron, previamente a su observación, con tetróxido de osmio (OsO_4).

**4.- MATERIALES
CON MATRIZ
TERMOESTABLE**

4.-MATERIALES CON MATRIZ TERMOESTABLE

4.1.-INTRODUCCION

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio de los materiales compuestos con matriz de poliéster.

Se ha estudiado la influencia del grado de adhesión en la interfase partícula-matriz y de la fracción en volumen de segunda fase sobre el comportamiento a fractura del material.

El grado de adhesión en la interfase se ha modificado mediante la utilización de tres tipos diferentes de elastómeros. Por otra parte, la adición de diversas cantidades de elastómero nos ha permitido ir variando la fracción en volumen de partículas de segunda fase.

Se han utilizado elastómeros sólidos (HYTREL, PARALOID BTA y OROGLAS DR-100) que durante el proceso de mezcla con la resina de poliéster insaturado darán lugar a la formación de geles, elastómeros líquidos (HYCAR 1312, CTB y CTBN) que son insolubles con la formulación del poliéster y los elastómeros líquidos HYCAR VTBN y VTBNX que son solubles con la resina de poliéster y además al poseer grupos vinil terminales tienen la posibilidad de injertarse con la resina durante el proceso de curado.

La naturaleza del elastómero va a influir, no sólo en la naturaleza de la interfase sino también en otros aspectos de la morfología del material compuesto resultante. Por ello empezaremos la presentación de los resultados con el análisis de la microestructura de los distintos materiales compuestos preparados.

Después se indicaran los valores de las propiedades mecánicas y de los parámetros de la fractura y se relacionaran con la morfología.

El estudio de las superficies de fractura nos permitirá identificar el mecanismo de refuerzo que ha actuado en cada caso.

Los resultados se presentan según el esquema anterior y agrupados en tres apartados, uno para cada tipo de elastómero utilizado.

Para determinar las propiedades mecánicas y los parámetros de la fractura se han ensayado, como mínimo, 5 probetas de cada material. Se ha calculado la media aritmética de los valores individuales obtenidos y en los resultados se da este valor medio y la desviación estándar.

4.2.-DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Elastómeros que gelifican

Dentro de este apartado se indican los resultados obtenidos con los materiales compuestos preparados al mezclar los elastómeros sólidos HYTREL, PARALOID BTA y OROGLAS DR-100 con la resina de poliéster insaturado.

Cuando estos elastómeros sólidos se mezclan con la resina de poliéster insaturado antes del curado, se produce un fuerte hinchamiento del polvo de los elastómeros llegando a transparentar y a formarse geles.

Si bien estos elastómeros no son solubles con la resina de poliéster insaturado, el estireno monómero presente en la formulación de la resina puede penetrar en el elastómero formando los geles y explicando el fuerte hinchamiento observado.

Una vez curada la resina se estudió la morfología de los materiales compuestos resultantes.

Se observa (figura 4.1) una distribución de partículas de formas irregulares. Además, en la figura 4.1.b se puede apreciar que estas partículas presentan un cierto grado de adhesión en la interfase partícula-matriz.

Cuando se produce el curado, el estireno que está gelificado con el elastómero, va a reaccionar con los dobles enlaces de la resina de poliéster, entrecruzándose con ella, y por tanto proporcionará adhesión en la interfase entre la partícula y la matriz. Los geles que se habían formado inicialmente originan las partículas de formas irregulares.

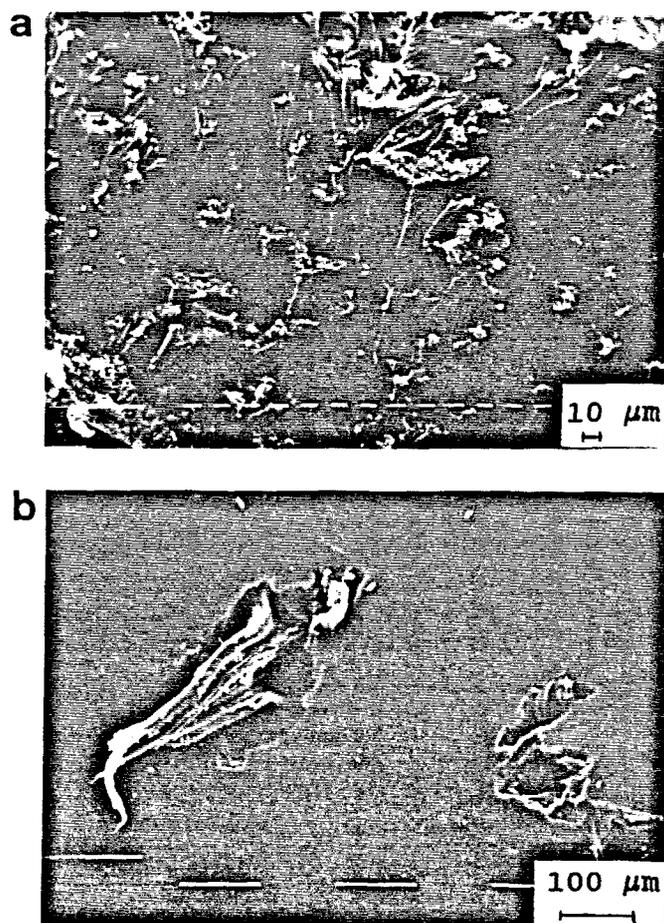


Fig.4.1.-Micrografías MEB de las superficies de fractura:

- a) PARALOID BTA
- b) HYTREL

El factor crítico de intensidad de tensiones, K_{Ic} , se ha determinado mediante el ensayo de torsión doble. En la tabla 4.1 se indican los resultados obtenidos incluyendo los valores presentados por el poliéster sin modificar.

Tanto el poliéster sin modificar como los materiales compuestos OROGLAS DR-100 y PARALOID -BTA presentan dos valores de K_{Ic} , uno de iniciación y otro de paro (tabla 4.1) puesto que en estos materiales la propagación de grietas es en modo "stick-slip". En estos casos, durante la realización del ensayo se oía, de forma muy clara, un

ruidito ("clic") que correspondía al momento en que la grieta dejaba de estar anclada y empezaba a propagarse. El material compuesto con HYTREL presenta propagación de grietas continua y estable.

Tabla 4.1.- Factor crítico de intensidad de tensiones. Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

MATERIAL	PROPAGACION	K_{IC} (MN m ^{-2/3})
POLIESTER	Discontinua	i 0.50 (0.035)
		p 0.49 (0.035)
HYTREL (10)	Continua	0.65 (0.036)
PARALOID (10)	Discontinua	i 0.75 (0.035)
		p 0.66 (0.028)
OROGLAS (10)	Discontinua	i 0.76 (0.025)
		p 0.60 (0.029)

Tal como se ha indicado en el apartado 1.4.3 en los termoestables las grietas se propagan con frecuencia de forma inestable y discontinua y en concreto los poliésteres insaturados presentan este tipo de propagación [37,42].

Cuando las grietas se propagan de forma inestable las gráficas carga-desplazamiento presentan una forma característica de dientes de sierra (figura 1.7.b) obteniéndose dos valores de K_{IC} , uno correspondiente a la iniciación de la grieta (K_{ICi}) y otro al paro (K_{ICp}).

Heredia y Martínez [81] demostraron que el valor de K_{ICp} es el característico del material, puesto que al ir aumentando la velocidad de deformación K_{ICp} no variaba mientras que K_{ICi} iba disminuyendo, es decir disminuía la inestabilidad. Ellos afirmaron que se podía creer en la existencia de un

valor de K_{Ic} , a una velocidad de deformación determinada, exento de la influencia de la deformación plástica y que se correspondería con una propagación estable de tipo continuo, este valor coincide con K_{Icp} .

Al comparar los valores de K_{Ic} o K_{Icp} (para los casos de propagación discontinua) se observa, tabla 4.1, que los materiales compuestos obtenidos con estos elastómeros tienen una tenacidad a la fractura superior que la del poliéster sin modificar. Se consigue un aumento de la tenacidad a la fractura comprendido entre el 22 y el 35%.

A fin de poder identificar el mecanismo de refuerzo responsable de esta mejora de la tenacidad se examinaron las superficies de fractura.

Visualmente se observó que no se había producido emblanquecimiento. Tal como se ha explicado en el apartado 1.5.1, el emblanquecimiento es debido a la cavitación de las partículas elastoméricas.

En una publicación reciente, Huang y Kinloch [116] explican los micromecanismos de refuerzo de la tenacidad en resinas epoxi modificadas con elastómeros.

Está aceptado que en las resinas epoxi modificadas con elastómero, el campo de tensiones asociado a las partículas elastoméricas da lugar a dos importantes mecanismos de refuerzo de la tenacidad que actúan simultáneamente. La contribución relativa de ambos depende de la temperatura.

El primer mecanismo es la iniciación y crecimiento de bandas de cizalladura en la matriz. Las partículas elastoméricas actúan como concentradores de tensiones y son puntos de iniciación de las bandas de cizalladura así mismo actúan como puntos de terminación de otras. Cuantas más

partículas, más bandas de cizalladura y mayor consumo de energía de deformación plástica.

Para considerar el segundo mecanismo, crecimiento de vacíos, es necesario recordar que en la punta de la grieta, cuando esta avanza, existe un estado triaxial de tensión lo que produce altas tensiones dilatacionales, y también debe considerarse que al ser $\nu = 0.5$ para el caucho, el módulo en masa de las partículas (K) valdrá infinito, puesto que:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (4.1)$$

donde E es el módulo de Young. Esto demuestra que la partícula de caucho, cuando está embebida en la matriz y está sometida a un estado triaxial de tensión se comporta como un cuerpo elástico muy rígido y será muy resistente a cualquier deformación volumétrica. Por contra como ν para la matriz vale 0.3 - 0.4, la matriz será menos rígida.

Después de cedencia, la matriz epoxi sufre un ablandamiento y es en este punto cuando se puede deformar plásticamente. No obstante como la fase elastomérica es altamente rígida, prohíbe la dilatación plástica de la matriz, a menos que las partículas elastoméricas caviten internamente o se descohesionen de la matriz.

Los materiales plásticos en estado vítreo en general se ablandan después de la cedencia y posteriormente endurecen. Ahora bien, si la cavitación o descohesión de las partículas no ha tenido lugar en el tiempo que la matriz sufre el endurecimiento, tal como ocurre en nuestras matrices de resinas de poliéster, este mecanismo no puede actuar.

Por microscopía óptica de reflexión se observó (figura 4.2) que en la parte posterior de las partículas aparecen unas

colas características que coinciden con la dirección de propagación de la grieta. La aparición de estas colas es típica del mecanismo de refuerzo de anclaje y arqueado de la grieta, "crack-pinning-bowing" [62,85,86,87].

En el material obtenido con HYTREL (figura 4.2.a) se observó además el arqueamiento de la grieta. La elevada fracción en volumen de partículas de PARALOID BTA y de OROGLAS no nos ha permitido observar si en estos materiales se producía arqueamiento de los frentes de grieta.

Estas evidencias fractográficas indican que el aumento de la tenacidad a la fractura observado en estos materiales compuestos puede atribuirse al mecanismo de "crack-pinning-bowing".

Las partículas de HYTREL, PARALOID BTA y OROGLAS no son de naturaleza puramente elastomérica, por tanto tendrán un coeficiente de Poisson algo superior al de la matriz de poliéster. En un estado triaxial de tensiones actuarán como cuerpos más rígidos que la matriz.

El frente de la grieta que avanza alcanza eventualmente las partículas y queda anclado, viendo impedida su propagación. Si aumentamos la tensión sobre la probeta, la grieta que avanzaba se subdivide en grietas secundarias que adoptan una forma arqueada entre las posiciones de anclaje. Cuando el anclaje ya no es suficiente las grietas secundarias se propagan dejando tras de sí unas colas características debido a que se propagan en diferentes planos. Al reunificarse las grietas secundarias en otra lineal dejan unos escalones por cizalla del material en la zona donde se solapan.

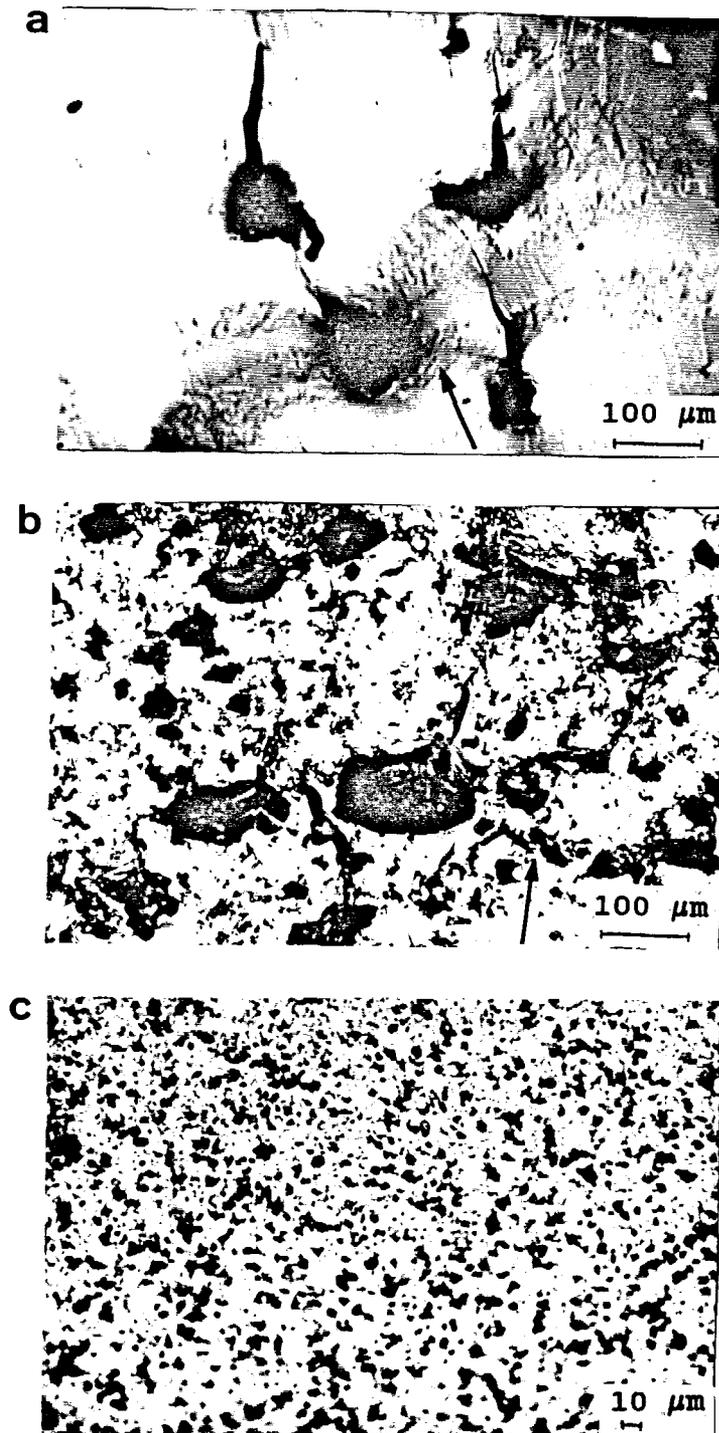


Fig.4.2.-Micrografías ópticas de las superficies de fractura.
Las flechas indican la dirección de propagación de la grieta.

- a) HYTEL
- b) PARALOID BTA
- c) OROGLAS DR-100

Este mecanismo explica por tanto el aumento de la tenacidad a la fractura de los materiales compuestos con HYTREL, PARALOID BTA y OROGLAS, y justifica la aparición de las colas características detrás de las partículas y en la dirección de propagación de la grieta y del arqueamiento de la grieta observado por microscopía óptica en las superficies de fractura (figura 4.2).

Por otra parte, la figura 4.1.b, que corresponde a la superficie de fractura del material compuesto con HYTREL, muestra una partícula de caucho desgarrada. En este material, una vez finalizado el ensayo de torsión doble, las dos mitades de la probeta permanecían unidas solamente por algunas partículas de HYTREL. Esto nos indica que cuando la grieta se abre, las partículas son estiradas entre las dos superficies de la grieta, actuando como puente entre las dos caras de la grieta que se propaga a través del material. Este proceso de estiramiento y desgarramiento de las partículas elastoméricas, propuesto por Kunz-Douglas [49,50], implica disipación de energía aunque sea de importancia secundaria en el incremento de la tenacidad de los polímeros multifásicos.

Podemos concluir que el aumento de la tenacidad presentado por estos materiales compuestos es debido al mecanismo de "crack-pinning-bowing" y además a una contribución del mecanismo de estiramiento y desgarramiento de las partículas elastoméricas.

Elastómeros insolubles

Dentro de este apartado se estudian los materiales compuestos obtenidos con los elastómeros líquidos HYCAR 1312, CTB y CTBN. Se han utilizado diversos elastómeros para comprobar si las variaciones en la composición del mismo modificaban la morfología del material compuesto resultando en cambios de las propiedades mecánicas y del comportamiento a fractura.

Las diferencias entre los elastómeros utilizados pueden resumirse en tres puntos:

- a) Grupo terminal: -H para 1312, -COOH para CTB y CTBN.
- b) Homopolímero (CTB) y copolímeros butadieno acrilonitrilo (1312, CTBN).
- c) Contenido de acrilonitrilo: 10% en el CTBN (1300*31), 18% en el CTBN (1300*8) y 26% en el CTBN (1300*13).

Estos elastómeros no son solubles en la formulación del poliéster. Una vez añadidos a la resina y dispersados finamente mediante la agitación, tienden a separarse y con el tiempo se forman dos fases continuas. La fase elastomérica flota por encima de la resina de poliéster insaturado. Sin embargo como la viscosidad del medio es elevada y el tiempo de curado corto, se puede evitar la separación en dos fases continuas.

Una vez curada la resina se obtiene un material compuesto con una distribución bimodal de partículas esféricas, tal como puede apreciarse en la figura 4.3.

En la figura 4.3.a se observa que el material compuesto contiene partículas de pequeño tamaño y partículas grandes. Las partículas de mayor tamaño poseen una subestructura en forma de partículas esféricas y parecen estar formadas por la agregación de partículas pequeñas (figura 4.3.b).

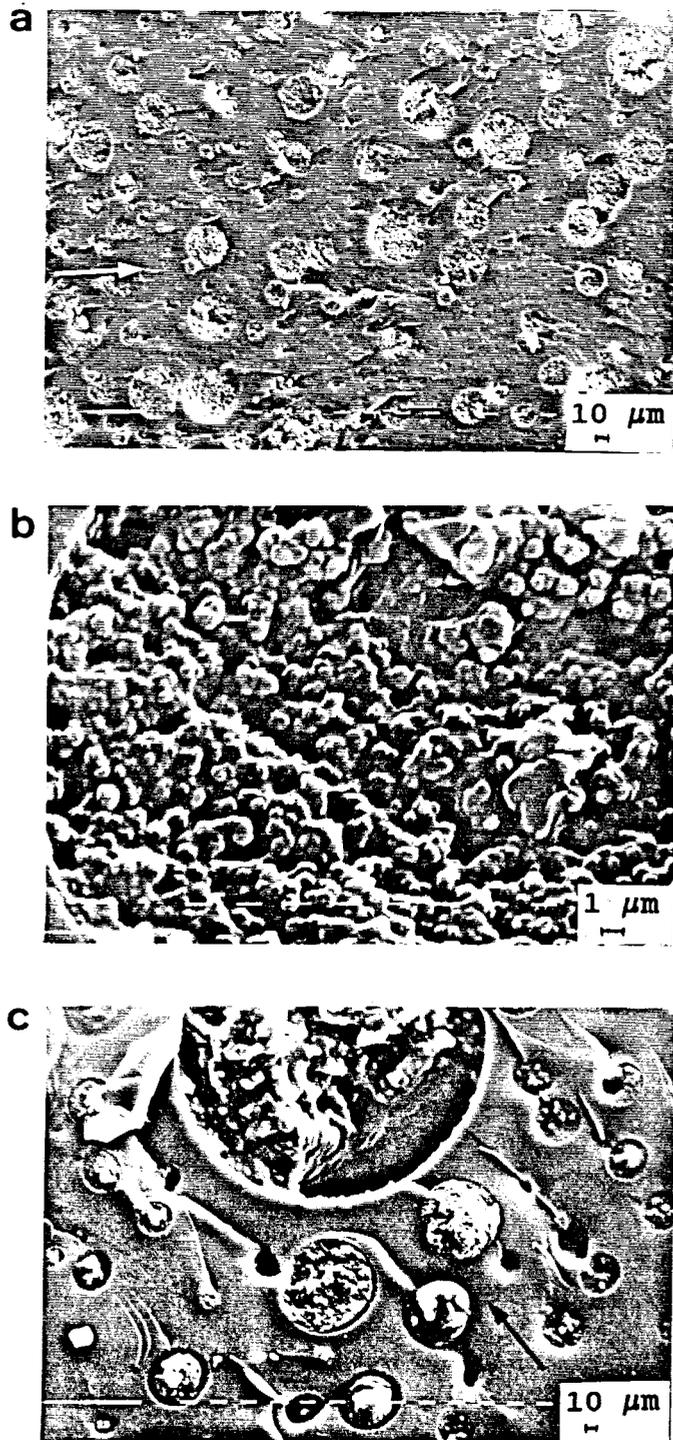


Fig.4.3.-Micrografía NEB de la superficie de fractura de:

- a) HYCAR 1312. Visión general.
- b) HYCAR 1312. Detalle de una partícula.
- c) HYCAR CTB.

También se observa, de forma muy clara en la figura 4.3.c, que dichas partículas no están adheridas a la matriz.

Los grupos terminales de estos elastómeros (-H ó -COOH) no permiten que se produzca entrecruzamiento con los dobles enlaces del poliéster o del estireno durante el curado. Además, la falta de solubilidad reduce las posibilidades de injerto sobre los dobles enlaces del butadieno de los elastómeros, por tanto no se consigue adhesión en la interfase partícula-matriz.

Para estudiar con mayor detalle la morfología de estos materiales compuestos se observaron por microscopía electrónica de transmisión (MET).

En la figura 4.4.a y 4.4.b se muestran las micrografías obtenidas por MET de cortes ultramicrotómicos del material compuesto con HYCAR 1312 con una fracción en peso de 0.091.

Como consecuencia de la tinción con OsO_4 , que se fija selectivamente a los dobles enlaces residuales del butadieno, la parte oscura de las micrografías MET corresponde al elastómero y la parte más clara al poliéster.

La figura 4.4.a muestra una partícula pequeña. Puede observarse que está formada por una microesfera de poliéster rodeada por una delgada capa de elastómero, como si fuera una piel de elastómero que envuelve al poliéster.

Podemos pensar que a escala microscópica se reproduce la misma separación de fases que comentábamos al principio, es decir, el elastómero flota sobre el poliéster.

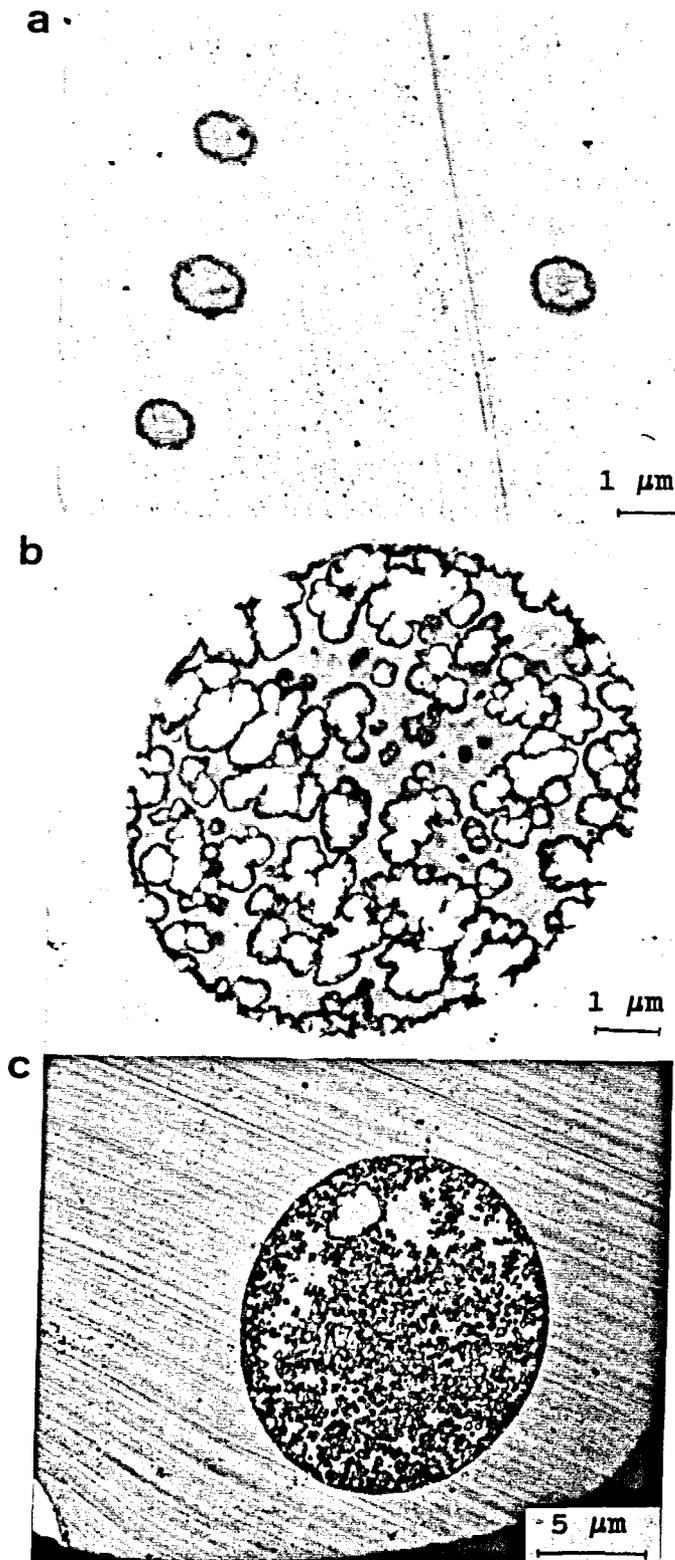


Fig.3.4.-Micrografías MET de cortes ultramicrotómicos:

- a) HYCAR 1312. Partículas pequeñas.
- b) HYCAR 1312. Partícula grande.
- c) HYCAR CTBN (1300 * 31).

La figura 4.4.b muestra una partícula grande que, tal como se observaba por MEB, posee subestructura. Aquí se revela que esta subestructura está formada por microesferas de poliéster. Según las condiciones y el tiempo en que transcurre el curado las partículas pequeñas se agregan formando así estas estructuras esféricas de mayor tamaño.

Se ha comprobado que la subestructura de las partículas es igual en todos los materiales compuestos preparados utilizando este tipo de elastómeros insolubles. Por ejemplo, en la figura 4.4.c se presenta una micrografía de una partícula grande del material obtenido con HYCAR CTBN (1300 * 31).

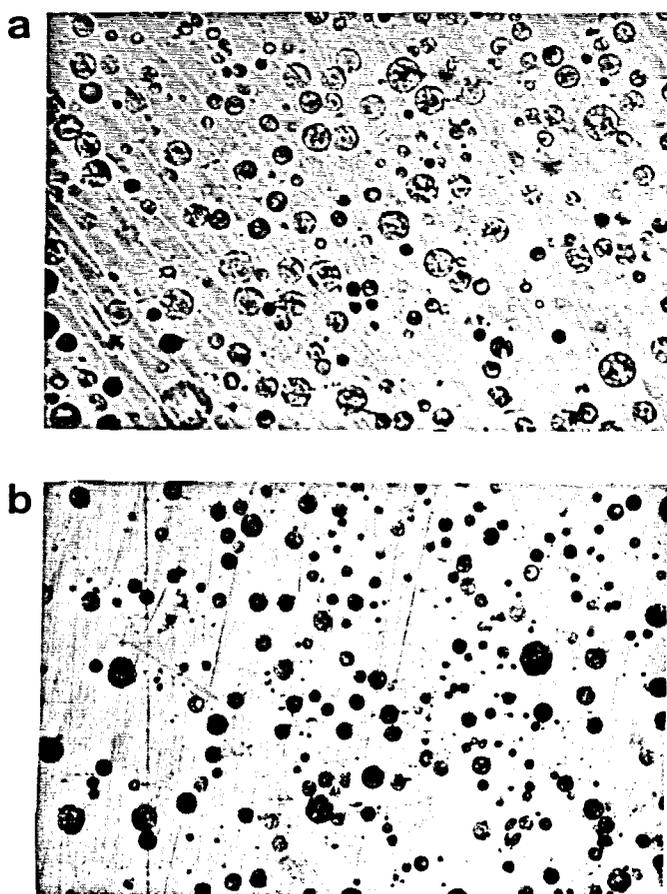


Fig.4.5.-Micrografías ópticas de las superficies pulidas.

a) HYCAR CTB.

b) HYCAR CTBN (1300 * 31), $W_f = 0.048$.

A continuación se procedió a determinar la fracción en volumen (V_f experimental) y el radio medio (\bar{r}) de las partículas de segunda fase por la técnica de metalografía cuantitativa.

Las micrografías analizadas se obtuvieron en un microscopio óptico de reflexión determinándose la forma, el tamaño y la fracción en volumen de partículas de segunda fase.

La distribución de partículas fue uniforme en todas las probetas ensayadas, figura 4.5.

Conocidas las densidades del poliéster y de los elastómeros, podemos calcular la fracción en volumen teórica (V_f teórica) de partículas elastoméricas que debería tener, para cada fracción en peso, el material compuesto.

La tabla 4.2 muestra los resultados obtenidos para cada material compuesto. En ella se indica el material, la fracción en peso (W_f) de elastómero dosificado, la fracción en volumen experimental (V_f experimental), la fracción en volumen teórica (V_f teórica) y el radio medio (\bar{r}) de las partículas expresado en micras.

Los valores de V_f (experimental) y del radio medio corresponden al conteo de las partículas grandes.

Sobre las micrografías MET se determinó el radio medio de las partículas pequeñas, que resultó estar comprendido entre 0.5 y 0.8 μm para todos los materiales compuestos de este tipo.

Tabla 4.2.-Resumen de los resultados del análisis de imágenes.

MATERIAL	W_p	V_p teor.	V_p exper.	\bar{r} (μm)
H.1312 (2.5)	0.027	0.035	0.07	8.4
(10)	0.091	0.12	0.25	36
H.1312+DOP (10)	0.091	0.12	0.25	6.7
H. CTB (10)	0.091	0.12	0.33	25
CTBN1300*8	0.091	0.11	0.30	15
CTBN1300*13	0.091	0.11	0.28	37
CTBN1300*31 (2.5)	0.024	0.03	0.13	13
(5)	0.048	0.06	0.17	11
(10)	0.091	0.11	0.17	15
(15)	0.15	0.15	-	-

Si se comparan los valores de la fracción en volumen teórica con los determinados experimentalmente, se observa que los valores teóricos son inferiores a los experimentales. Por ejemplo, para HYCAR 1312 con una fracción en peso de 0.091, la fracción en volumen teórica es 0.12 mientras que la experimental es 0.25.

Esta discrepancia es tan grande que no parece ser debida al error experimental, sino que nos indica que las partículas esféricas deben contener algo más que elastómero, tal como se comprueba al observar cortes ultramicrotómicos de estos materiales por MET (figura 4.4).

En las micrografías MET de la figura 4.4 se distinguen muy bien las dos fases, siendo posible medir el porcentaje de blanco y negro de dentro de la partícula.

Para el caso del HYCAR 1312, figura 4.4.b, se ha obtenido un porcentaje de negro del 62%, es decir que solamente el 62% de la partícula corresponde a elastómero. Si multiplicamos este valor por la fracción en volumen de partículas determinado experimentalmente (0.25) se obtiene un valor de 0.15 que corresponde a la fracción en volumen de elastómero, lo que coincide razonablemente bien dentro del error experimental con el valor de la fracción en volumen de elastómero calculada teóricamente que era de 0.12.

Se ha comentado anteriormente que al observar las superficies de fractura de estos materiales por MEB (figura 4.3) se observa que no hay adhesión en la interfase partícula-matriz.

Podríamos pensar que la falta de adhesión que se observa entre la partícula y la matriz en la superficie de fractura, se produce precisamente durante el proceso de fractura, es decir que el material antes de ensayar presentara buena adhesión y que durante la propagación de la grieta se provocase la descohesión de las partículas. Sin embargo, al medir sobre las micrografías MET el porcentaje de blanco y negro, tal como se acaba de explicar, se comprueba que la fase elastomérica medida se corresponde con bastante exactitud a la cantidad de elastómero dosificada. Si se hubiese producido injerto entre el elastómero y la matriz durante el curado, parte de la fase elastomérica se correspondería a un copolímero (elastómero-matriz) provocando un aumento de la fracción en volumen. Por todo lo expuesto anteriormente se puede concluir que no se produce injerto y que las partículas de elastómero no están adheridas a la matriz.

Se ha comprobado que al añadir este tipo de elastómeros insolubles al poliéster insaturado se obtienen morfologías

idénticas independientemente del elastómero utilizado.

Una vez estudiada la morfología de los diferentes materiales compuestos se procedió a determinar el módulo elástico a flexión y los parámetros de fractura.

En la tabla 4.3 se indican los valores del módulo elástico, determinado mediante el ensayo de flexión descrito en el apartado 3.4.2, de los materiales compuestos obtenidos con HYCAR 1312, CTB y CTBN, todos ellos con una fracción en peso de elastómero de 0.091. También se indica el valor del módulo elástico del poliéster sin modificar.

Tabla 4.3.-Valores del módulo elástico. Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

MATERIAL	HYCAR 1312	CTB	CTBN 1300*8	CTBN 1300*13	U.P.
E (GPa)	1.34 (0.083)	2.57 (0.14)	2.22 (0.043)	2.15 (0.024)	3.37 (0.12)

Se observa que los materiales compuestos tienen un valor del módulo elástico inferior que el del poliéster sin modificar, tal como cabía esperar.

En la figura 4.6 se representa gráficamente el módulo elástico frente a la fracción en volumen teórica de elastómero para los materiales obtenidos con HYCAR CTBN (1300 * 31).

La gráfica de la figura 4.6 indica que el módulo elástico disminuye ligeramente al ir aumentando la cantidad de elastómero dosificada a la resina.

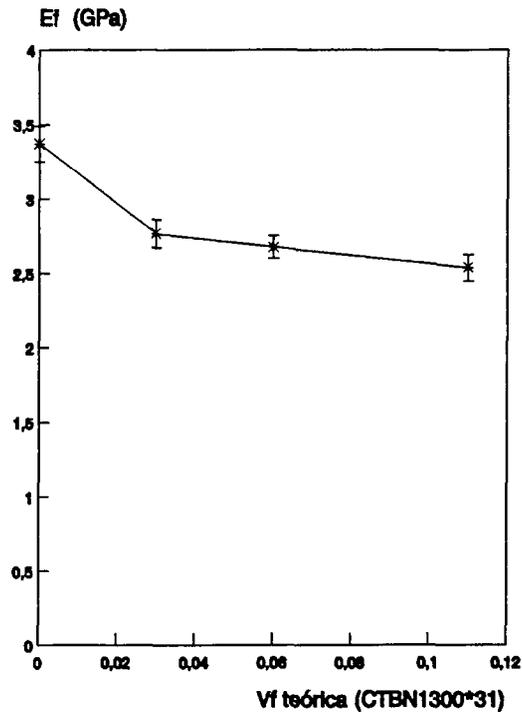


Fig.4.6.-Gráfica de E vs V_f (teórica).

En la tabla 4.4 se indican los valores del factor crítico de intensidad de tensiones de iniciación (K_{Ici}) y de paro (K_{Icp}) obtenidos mediante el ensayo de torsión doble y los valores de G_{Ici} y G_{Icp} calculados a partir de los correspondientes valores del factor crítico de intensidad de tensiones y del módulo elástico.

Los resultados presentados en la tabla 4.4 indican que todos los materiales compuestos obtenidos con este tipo de elastómeros muestran propagaciones de grietas discontinuas y valores de K_{Icp} similares entre sí y con el valor del poliéster, es decir, no se ha producido mejora de la tenacidad a la fractura.

Tabla 4.4.-Parámetros de la fractura.

MATERIAL	PROPAGACION	K_{Ic} (MN m ^{-2/3})	G_{Ic} (J/m ²)
POLIESTER	Discontinua	i 0.50 (0.035) p 0.49 (0.035)	i 71.24 p 74.18
H. 1312 (2.5)	Discontinua	i 0.50 (0.021) p 0.42 (0.019)	i 87.41 p 61.68
(10)	Discontinua	i 0.69 (0.045) p 0.49 (0.035)	i 355.3 p 179.18
H. 1312 + DOP (10)	Discontinua	i 0.94 (0.038) P 0.48 (0.026)	i 414.83 p 108.17
H. CTB (10)	Discontinua	i 0.55 (0.010) P 0.45 (0.015)	i 117.84 P 78.89
CTBN 1300*8 (10)	Discontinua	i 0.78 (0.014) P 0.43 (0.050)	i 274.1 p 83.29
CTBN 1300*13 (10)	Discontinua	i 0.65 (0.065) p 0.41 (0.035)	i 196.51 p 78.19
CTBN 1300*31 (2.5)	Discontinua	i 0.50 (0.022) p 0.44 (0.014)	i 90.12 p 69.79
(5)	Discontinua	i 0.53 (0.015) p 0.43 (0.018)	i 104.81 p 68.99
(10)	Discontinua	i 0.66 (0.023) p 0.44 (0.021)	i 171.49 p 76.22
(15)	Discontinua	i 0.67 (0.041) p 0.41 (0.016)	- -

Es conocido [33] que una de las condiciones para que las partículas elastoméricas actúen como refuerzo efectivo es necesario que estén adecuadamente unidas a la matriz.

La ausencia de adhesión en la interfase entre las partículas y la matriz (figura 4.3) justifica que no se mejore la tenacidad a la fractura en estos materiales compuestos.

En la tabla 4.4 se observa que en estos materiales la inestabilidad, diferencia entre K_{Ic1} y K_{Icp} , es superior que en el poliéster sin modificar. Además el aumento de la fracción en volumen de caucho o la plastificación (HYCAR 1312 + DOP) incrementan la inestabilidad.

Este resultado es lógico teniendo en cuenta que las propagaciones discontinuas son debidas al enromamiento de la punta de la grieta ("crack tip blunting") [88,45,2]. Al añadir un plastificante o al aumentar la fracción de caucho disminuye el límite elástico del material con lo que se produce mayor deformación plástica en la punta de la grieta por tanto mayor enromamiento, esto se traduce en una mayor inestabilidad.

El modo de fractura "stick-slip" o propagación discontinua produce varias bandas o líneas de paro de la grieta en la superficie de fractura. Estas líneas de paro son visibles por MEB y por MO.

La superficie de fractura entre las líneas de paro, que corresponde a una propagación rápida de grieta, es lisa. En contraste, la superficie de fractura en las líneas de paro es rugosa y muestra un alto grado de deformación plástica.

La figura 4.7 muestra las micrografías ópticas y MEB de la superficie de fractura del material compuesto con HYCAR CTBN (1300 * 8).

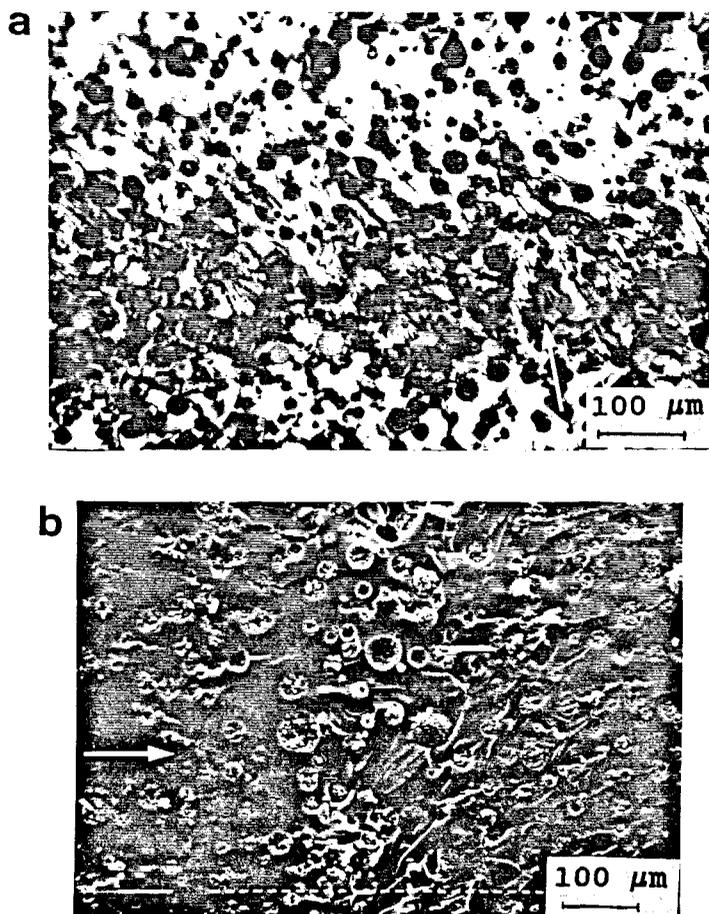


Fig.4.7.-Micrografías de las superficies de fractura del composite CTBN (1300*8), $W_f = 0.091$.

a) MO

b) MEB

En la figura 4.7.a, micrografía óptica, se aprecia claramente la línea de paro que corresponde a la zona en la que se observa mayor densidad de partículas. En la figura 4.7.b, micrografía MEB, se observa que la zona correspondiente a la línea de paro presenta deformación plástica mientras que el resto de la superficie es lisa puesto que en ella no hay deformación plástica.

La pérdida de agudeza y la deformación plástica localizada en el frente de la grieta justifica la apariencia rugosa que presenta la superficie de fractura en la zona

correspondiente a una línea de paro, figura 4.7.b. En esta zona parece que la concentración de partículas es superior, pero en realidad es la misma, lo que ocurre es que al deformar plásticamente el material la fractura progresa por diferentes planos, dejando mayor número de partículas a la vista y produciendo este efecto óptico. Fuera de la zona de paro la grieta avanza por un solo plano.

El porcentaje en volumen y el radio medio de partículas se ha medido sobre micrografías ópticas obtenidas de superficies pulidas de los diferentes materiales. Si se hubieran hecho las medidas sobre las micrografías MEB de las superficies de fractura se habrían obtenido valores erróneos, puesto que las líneas de paro muestran mayor número de partículas tal como se ha indicado.

Las figuras 4.3 y 4.7 muestran micrografías (MEB y MO) de las superficies de fractura de estos materiales compuestos, en ellas se indica con una flecha la dirección de propagación de la grieta.

Se puede observar que en la parte posterior de la partículas y coincidiendo con la dirección de propagación de la grieta aparecen las colas características del mecanismo de anclaje y arqueado de la grieta ("crack-pinning-bowing"), pero aparecen muy pocas colas.

Las partículas no están adheridas a la matriz y por tanto actúan como agujeros. Estos agujeros enroman la punta de la grieta que está avanzando, anclándola momentáneamente. Cuando la grieta continúe propagándose lo hará por diferentes planos, por esto se observan las colas características detrás de las partículas y coincidiendo con la dirección de propagación de la grieta. Sin embargo, el anclaje será débil puesto que se trata de partículas no adheridas, y por tanto el mecanismo tiene poca eficacia

Elastómeros solubles.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos al añadir los elastómeros líquidos HYCAR VTBN y VTBNX a la resina de poliéster insaturado.

Estos elastómeros son copolímeros butadieno-acrilonitrilo con grupos terminales vinilo. La diferencia está en que el VTBNX posee en adición al VTBN grupos vinilo colgantes de la cadena.

Durante el proceso de mezcla se observó que estos elastómeros son parcialmente solubles con la formulación del poliéster.

Dada la importancia de la solubilidad [46,89,90] para conseguir una buena adhesión en la interfase partícula-matriz, se realizaron diversas pruebas con la mezcla de VTBNX ($W_r = 0.091$). Estas pruebas consistieron en aumentar la temperatura y el tiempo de mezcla. Además se utilizaron diferentes sistemas de agitación. Se quería comprobar de esta forma si se variaba la solubilidad de estos elastómeros con la resina de poliéster y ver como afectaba al material compuesto resultante. Se observó que ninguna de estas variables provocaba cambios apreciables en el material. Las fracciones en volumen y el radio medio de las partículas permanecieron inalterados, y el tipo de propagación de grietas así como los valores de K_{Ic} fueron los mismos que los presentados por el material compuesto preparado de la forma descrita en le apartado 3.1.1.

Para que se de solubilidad debe cumplirse que:

$$\Delta G_m < \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (4.2)$$

Sin embargo interesa que el material compuesto final presente una dispersión de partículas elastoméricas, es decir que durante el curado de la resina, el caucho debe precipitar formando una segunda fase. Esta separación de fases se produce porque durante el curado, la masa molecular de la resina aumenta, de forma que la entropía del sistema disminuye, como ΔH_m siempre es positivo, llega un momento que ΔH_m tiene un valor superior a $T \Delta S_m$ y por tanto la energía libre de mezcla (ΔG_m) es positiva produciéndose la separación de fases.

Para el estudio de la microestructura de resinas epoxi modificadas con elastómero Kinloch y colaboradores [6] utilizan las técnicas de calorimetría diferencial y de análisis dinámico-mecánico. Esta última técnica (d.m.a.) es una medida más sensible del comportamiento de relajación viscoelástica de los polímeros y puede revelar tanto la relajación α , como la β , para las epoxi sin modificar. El análisis de las propiedades dinámico-mecánicas a bajas temperaturas confirma claramente la existencia de dos fases en las epoxi modificadas con elastómero. Además se obtiene información acerca de la naturaleza de la matriz. Si la matriz contiene elastómero, el cual no ha experimentado una separación de fases suficiente, hay una disminución de la T_g y un ensanchamiento de la transición a bajas temperaturas y altas frecuencias. Bucknall et al [64] describen resultados parecidos utilizando la misma técnica. Al no disponer de la técnica de d.m.a. no hemos podido determinar si en nuestros materiales también tiene lugar una separación de fases incompleta y por tanto poder saber si la matriz de poliéster contiene VTBN o VTBNX.

En las figuras 4.9 y 4.10 se muestran las micrografías MEB de las superficies de fractura de los materiales compuestos con VTBN y VTBNX respectivamente, cuyas fracciones en peso son inferiores a 0.2.

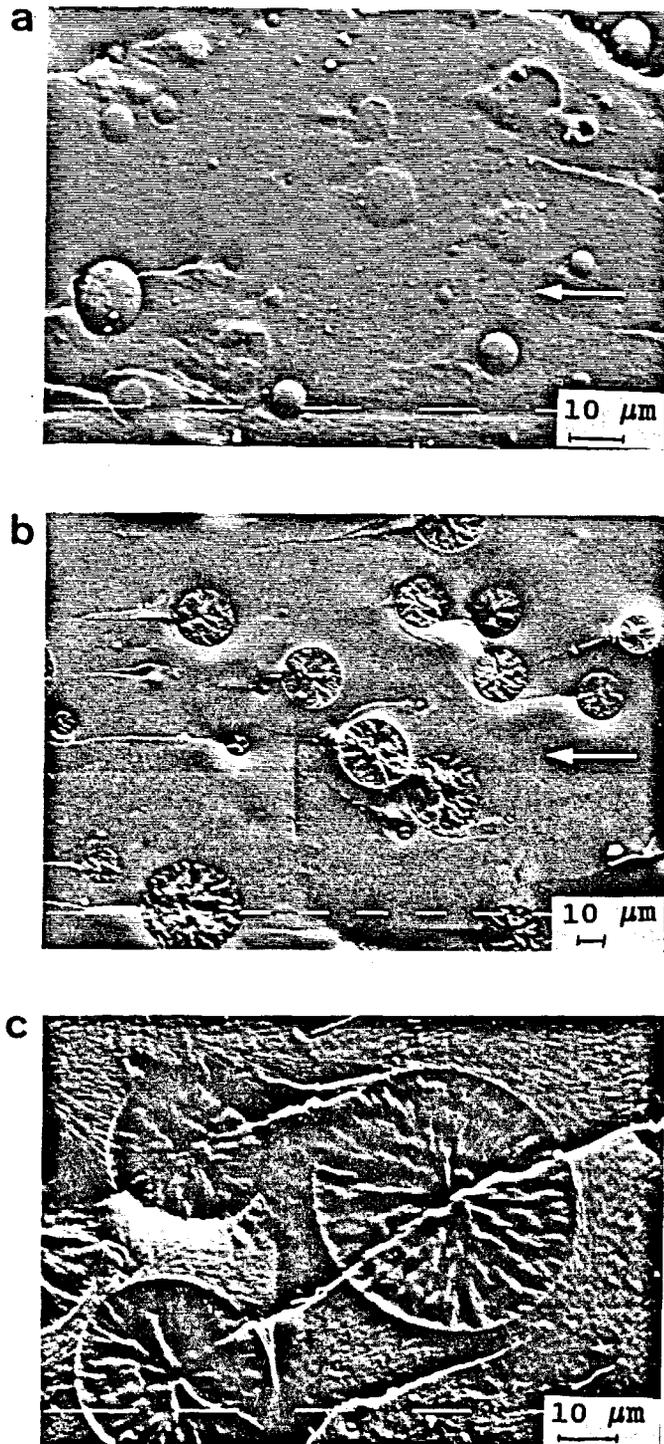


Fig.4.9.-Micrografías NEB de las superficies de fractura de los composites:

- a) VTBN, $Wf = 0.026$.
- b) VTBN, $Wf = 0.049$.
- c) VTBN, $Wf = 0.091$.

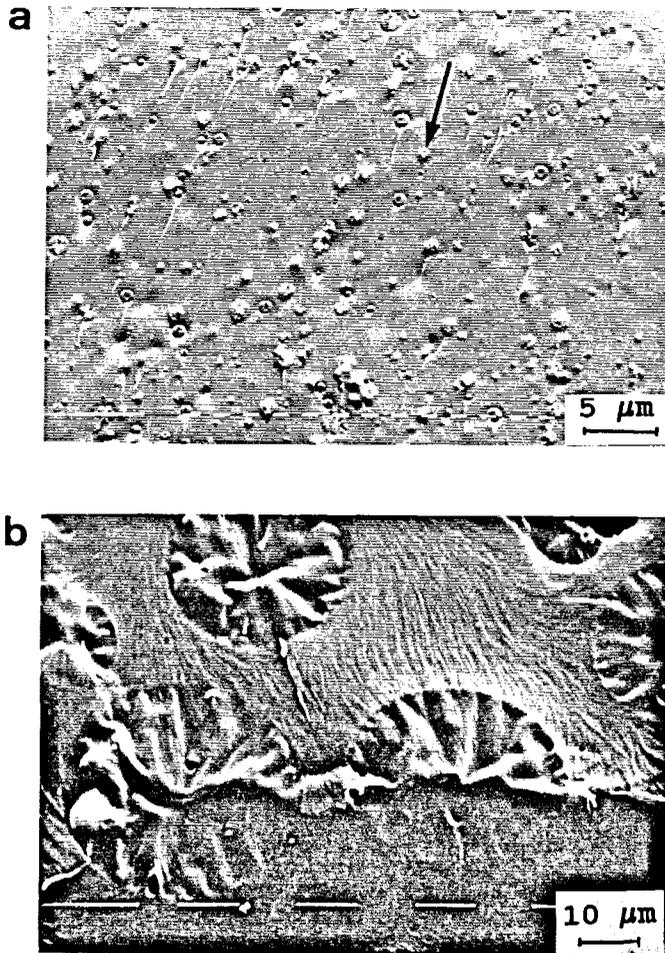


Fig.4.10.-Micrografías MEB de las superficies de fractura de los composites:

a) VTBNX, Wf = 0.025.

b) VTBNX, Wf = 0.091.

En todas las micrografías de las figuras 4.9 y 4.10 se observa la presencia de partículas esféricas, es decir, se ha producido la separación de las fases. Por MEB no se aprecia subestructura en el interior de las partículas.

En las figuras 4.9 y 4.10 se observa también que hay un buen grado de adhesión en la interfase partícula-matriz.

Estos elastómeros poseen grupos terminales vinilo, como además presentan una cierta solubilidad con la resina de poliéster, son capaces de reaccionar y entrecruzarse durante el curado con los dobles enlaces de la resina o del estireno, dando lugar a algún grado de injerto y por tanto a una buena adhesión en la interfase partícula-matriz.

A fin de obtener mayor información acerca de la morfología, se examinaron, por MET, cortes ultramicrotómicos de estos materiales previamente teñidos con tetróxido de osmio. En la figura 4.11 se muestran las micrografías obtenidas.

En las micrografías de la figura 4.11 se observa una irregularidad estructural (figura 4.11.a y b) formada por difusas regiones de poliéster en el seno del elastómero que forma la partícula. En algunos casos (figura 4.11c y d) estas irregularidades pueden difundirse casi totalmente.

En estas micrografías no es posible medir el porcentaje de blanco y negro de dentro de la partícula puesto que no se distinguen muy claramente las dos fases, a diferencia de lo que ocurría en el caso de partículas insolubles (figura 4.4).

Cuando la fracción en peso de VTBN o VTBNX dosificado a la resina de poliéster insaturado es superior a 0.2 se obtienen materiales compuestos con una estructura muy diferente a la descrita anteriormente.

En la figura 4.12 se muestran las micrografías MEB de la superficie de fractura de los composites formados por VTBN con $W_r = 0.231$.

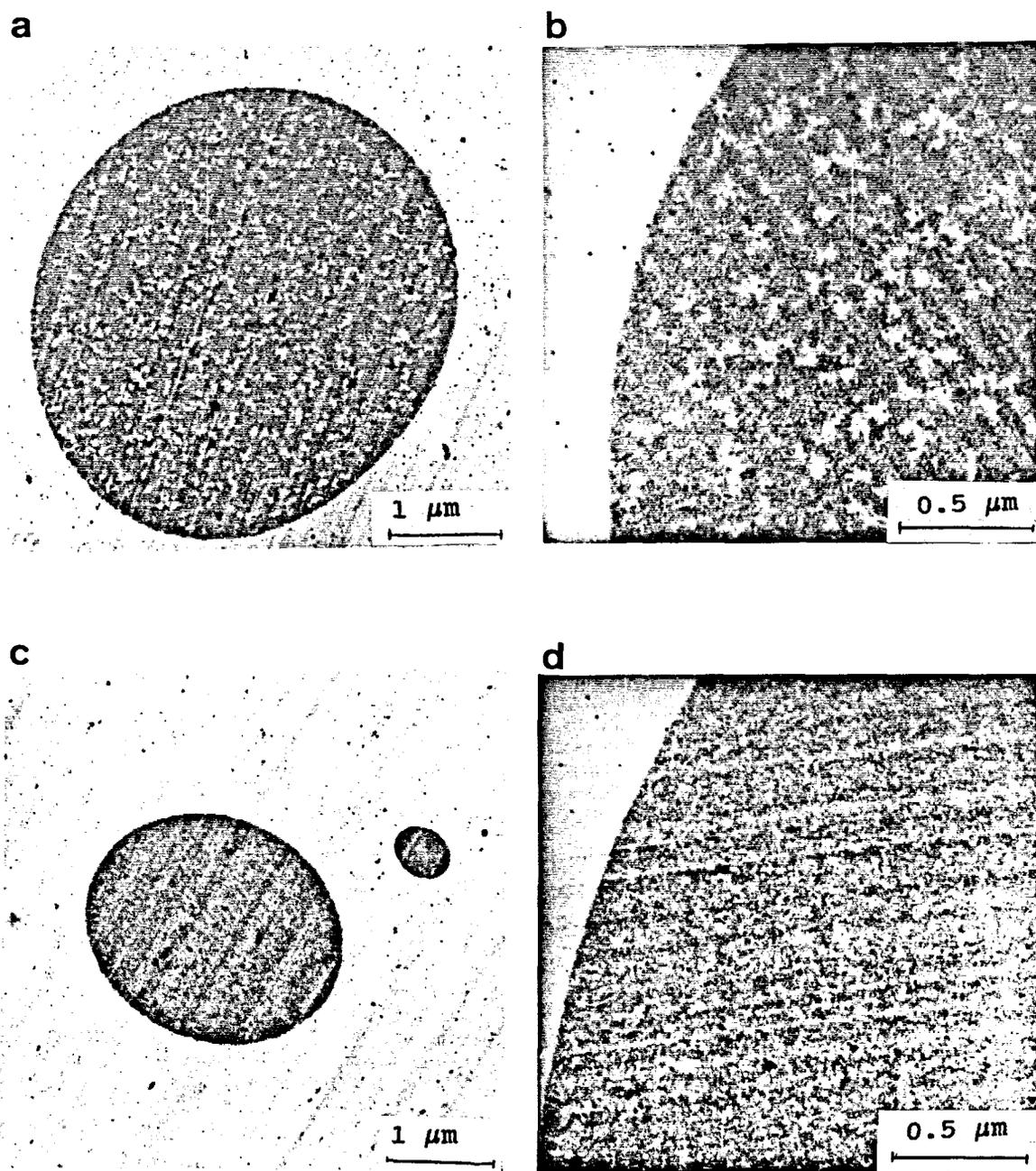


Fig.4.11.-Micrografías MET de cortes ultramicrotómicos teñidos con OsO_4 .

- a) HYCAR VTBN, $w_f = 0.026$.
- b) HYACR VTBN, $w_f = 0.026$. Detalle de una partícula.
- c) HYCAR VTBNX, $w_f = 0.091$.
- d) HYCAR VTBN, $w_f = 0.170$.

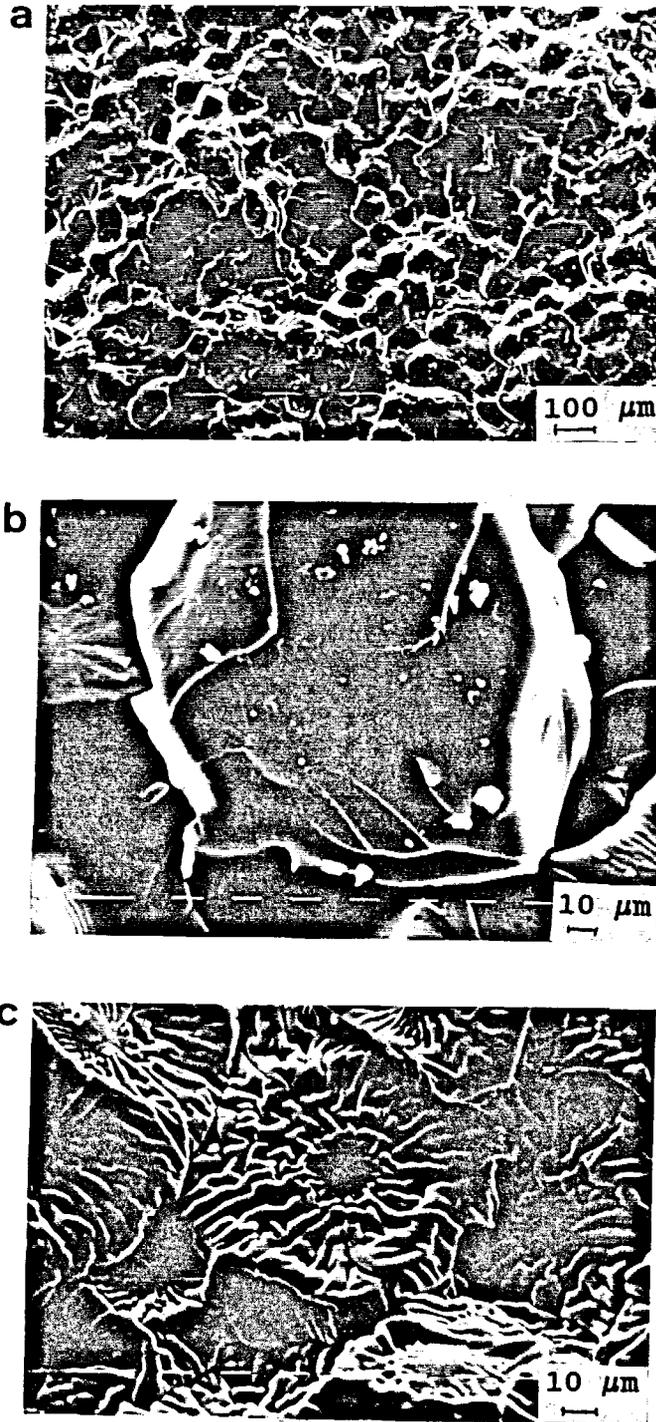


Fig.4.12.-Micrografías MEB de la superficie de fractura del composite con VTBN (Wf = 0.231).

- a) Visión general.
- b) Detalle.
- c) Superficie tratada con tetróxido de osmio.

En la figura 4.12.a se observa que la superficie de fractura presenta una estructura en forma de granos. Si se observa un grano con más detalle (figura 4.12.b) parece intuirse la existencia de una estructura de forma esférica en el interior de cada grano, firmemente adherida a él. Con VTBNX con una fracción en peso de 0.277 se observan superficies de fractura similares a las mostradas en la figura 4.12.a.

Para identificar el caucho, se tiñó la superficie de fractura con OsO_4 y luego se observó por MEB obteniéndose la micrografía mostrada en la figura 4.12.c. Se puede apreciar que la partícula esférica no se ve alterada por el ataque del OsO_4 .

Todo esto parece indicar que ha habido una inversión de fases y el composite está formado por partículas esféricas de poliéster que se hallan firmemente adheridas a la matriz que es de naturaleza elastomérica.

Butta y colaboradores [90] también encuentran inversión de fases en resinas epoxi para contenidos en ATBN (HYCAR con grupo terminal amina) superiores al 30%. Mientras que Soldatos y Burhans [91] describen este fenómeno para contenidos de CTBN superiores al 20% en peso.

Mediante la técnica de metalografía cuantitativa se determinó el radio medio (\bar{r}) y la fracción en volumen de partículas de segunda fase.

Se analizaron micrografías ópticas de superficies pulidas de todos los materiales preparados. En la figura 4.13 se muestran dos de estas micrografías.

Se observó que en todos los materiales la distribución de partículas era uniforme.

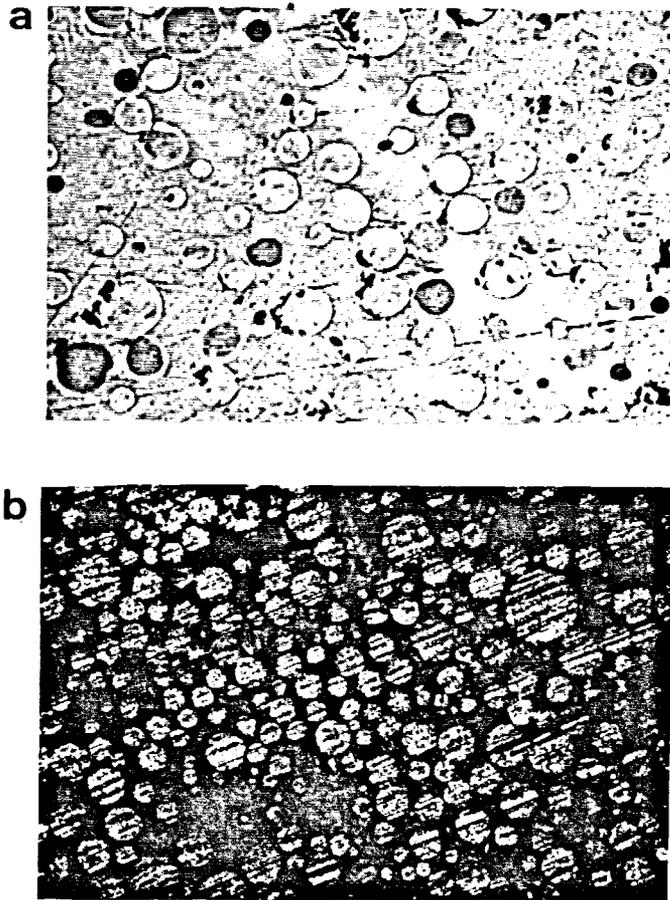


Fig.4.13.-Micrografías ópticas de superficies pulidas:

a) VTBN, $W_f = 0.17$.

b) VTBN, $W_f = 0.231$.

En la tabla 4.5 se presentan los resultados obtenidos indicando la fracción en peso de elastómero dosificada (W_f), la fracción en volumen experimental (V_f experimental), la fracción en volumen teórica (V_f teórica) y el radio medio (\bar{r}) de las partículas expresado en micras.

La fracción en volumen teórica de partículas elastoméricas se calculó a partir de las densidades del poliéster y de los elastómeros para cada fracción en peso de elastómero dosificada a la resina de poliéster insaturado.

Tabla 4.5.-Resumen de los resultados del análisis de imágenes.

MATERIAL	W_{ε}	V_{ε} teór.	V_{ε} exper.	\bar{r} (μm)
H.VTBN (2.5)	0.026	0.032	0.11	6.4
(5)	0.045	0.067	0.13	9.5
(10)	0.091	0.11	0.29	19
(15)	0.132	0.16	0.32	19
(20)	0.170	0.20	0.34	20
(30)	0.231	0.27 M	0.44 P 0.56 M	45 P
H.VTBNX (2.5)	0.025	0.03	0.13	10
(10)	0.091	0.11	0.23	11
(20)	0.167	0.20	0.38	25

En la tabla 4.5 se observa que el radio medio de las partículas aumenta a medida que incrementa la fracción en peso de elastómero dosificada a la resina.

En la literatura existe una gran controversia acerca de la influencia del tamaño medio de partículas sobre la tenacidad a la fractura.

El mayor problema para elucidar esta influencia es debido a que todos los aspectos microestructurales afectan a la tenacidad a la fractura y es difícil variarlos independientemente. En nuestro caso, vemos que la variación del radio medio está asociada a una variación de V_{ε} .

En un trabajo reciente, Williams [117] analiza el proceso de separación de fases característico de un polímero termoestable modificado con elastómero, utilizando un

sistema modelo epoxi-amina-aceite de castor (ricino) y comenta que el uso de agentes de nucleación modifica significativamente la distribución de los tamaños de las partículas de fase dispersa.

En la tabla 4.5, los resultados que se dan del composite con VTBN (30), es decir con $W_2 = 0.231$, la P se refiere a las partículas y la M a la matriz. En este material compuesto se ha encontrado experimentalmente una fracción en volumen de partículas de 0.44, con un radio medio de 45 μm . Tal como se observa en la figura 4.12, en este material se ha producido una inversión de las fases y por tanto estos valores experimentales corresponden a la fracción en volumen y al radio medio de partículas de poliéster.

La fracción en volumen teórica de elastómero es de 0.27 mientras que la fracción en volumen encontrada para la matriz es de 0.56, ello indica que la matriz está formada por elastómero y poliéster entrecruzados en mayor o menor grado.

Un parámetro de gran importancia en los materiales modificados con elastómero es la fracción en volumen efectiva de fase tenaz, es decir, V_2 (experimental).

Todos los autores que estudian resinas epoxi modificadas con elastómero encuentran que los valores experimentales de la fracción en volumen de segunda fase son siempre superiores a la fracción en volumen de elastómero dosificado a la resina.

En estos materiales compuestos que nosotros hemos preparado también encontramos esta discrepancia (tabla 4.5).

Cuando la fracción en peso de VTBN o VTBNX añadida al poliéster es inferior a 0.03, la relación entre

V_f (experimental) y V_f (teórico) es superior a 3.5. En cambio cuando la fracción en peso de elastómero añadido al poliéster es superior a 0.03 la relación entre V_f (experimental) y V_f (teórico) es aproximadamente 2. Esto indica que a medida que añadimos más elastómero al poliéster, las partículas de segunda fase contienen menos cantidad de subinclusiones de poliéster. Este hecho está en concordancia con lo observado en las micrografías de la figura 4.11. Es decir, cuando se adiciona poca cantidad de VTBN o VTBNX al poliéster se obtienen partículas más rígidas que cuando se adiciona mayor cantidad.

Butta et al [90] estudian la morfología y propiedades mecánicas de mezclas de epoxi con ATBN (HYCAR con grupo terminal amina), y especifican que dentro de las partículas de segunda fase están presentes dos tipos de epoxi. El primer tipo es una dispersión molecular o solución, que no puede detectarse por ninguna técnica fractográfica puesto que este material ha copolimerizado con el elastómero. El segundo tipo está presente en forma de dominios dispersos en estructuras denominadas a veces salami. En los materiales que ellos describen no han podido ver estas estructuras tipo salami.

En nuestro caso (figura 4.11.a y b) sí que apreciamos pequeñas regiones difusas de poliéster en el seno del elastómero, aunque estas irregularidades estructurales pueden difuminarse casi totalmente y no ser visibles (figura 4.11.c y d). Sin embargo, este poliéster no representa una fracción en volumen suficientemente grande como para justificar las discrepancias encontradas entre los valores de la fracción en volumen teórica y experimental. Este hecho, unido al buen grado de adhesión observado entre las partículas y la matriz, nos lleva a pensar que se ha producido la copolimerización entre estos elastómeros y el poliéster. Por tanto, estas partículas

esféricas están formadas por elastómero y poliéster entrecruzado en mayor o menor grado y se explica así las discrepancias observadas entre V_f teórico y experimental.

Una vez establecida la morfología de los materiales compuestos se pasó a determinar el módulo elástico y el factor crítico de intensidad de tensiones.

El módulo elástico se ha determinado mediante el ensayo de flexión. En la figura 4.14 se representa gráficamente la evolución del módulo elástico a flexión frente a la fracción en volumen teórica de elastómero.

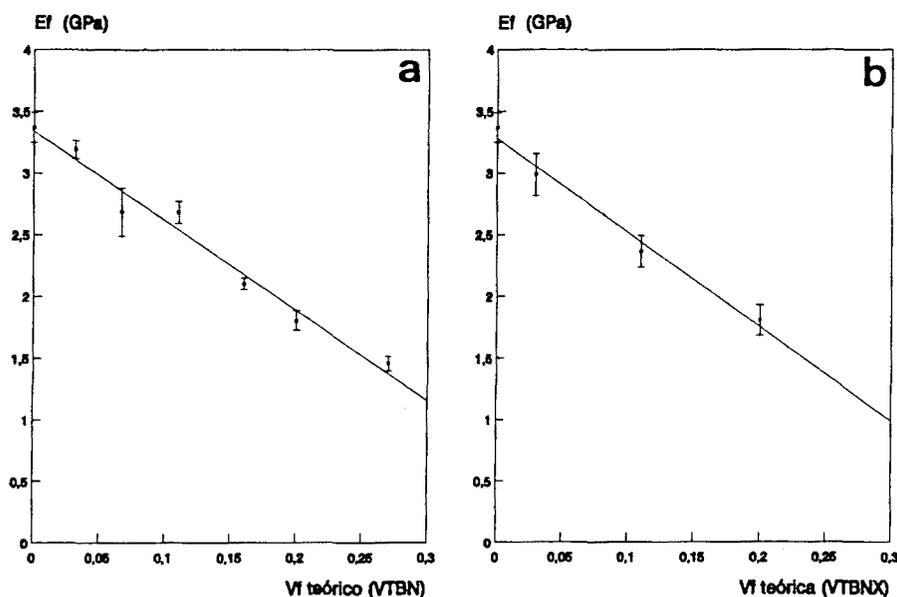


Fig.4.14.- Gráficas de E_f vs V_f (teórica)

a) VTBN.

b) VTBNX.

Se observa, tal como cabía esperar, que la adición de elastómero a la resina de poliéster hace disminuir el valor del módulo elástico. Además a medida que aumenta la fracción en volumen de elastómero dosificada, el valor del

módulo elástico va disminuyendo y los valores obtenidos se ajustan a una recta.

Estos materiales pueden considerarse isótropos a efectos de constantes elásticas. El tamaño de las partículas respecto a las dimensiones de las probetas utilizadas es lo suficientemente pequeño para que el material se comporte macroscópicamente de forma idéntica en todas las direcciones.

Las propiedades elásticas de los materiales compuestos por dos fases han sido estudiadas y se encuentran recopiladas [112].

Hashin y Shtrikman [113] abordan la solución del problema de esferas rígidas embebidas en el seno de una matriz elástica siguiendo la teoría de la elasticidad. La solución general para una segunda fase elástica en el interior de una matriz también elástica la dio Paul [114] quien estableció límites superiores e inferiores para las constantes elásticas utilizando consideraciones energéticas. Kerner [115] desarrolló un modelo a partir del cual predecía el valor del módulo elástico del material en función de los valores de las constantes elásticas de los componentes, este modelo es ampliable a materiales compuestos por más de dos fases. La aplicación de todas las soluciones analíticas es dudosa en el caso de que el cociente de módulos de Young de las partículas y la matriz sea elevado y en los sistemas porosos debido a la gran diferencia entre los límites superior e inferior.

Además de estas soluciones analíticas existen otros métodos empíricos basados en modelos mecánicos simplificados que proporcionan buenos resultados cuando los porcentajes de carga añadida son moderados. Estos modelos se ajustan más a la realidad que los analíticos en el caso de que la

segunda fase sea más rígida que la matriz.

Para poder aplicar cualquiera de estos modelos nos hace falta conocer la fracción en volumen de segunda fase y las constantes elásticas de la matriz y de las partículas.

En nuestro caso es muy difícil conocer el módulo elástico del elastómero y más aun de las partículas de segunda fase, dada su compleja morfología. Por esto no se ha podido comprobar si los resultados experimentales ajustaban con algún modelo teórico. Este problema surge siempre que la segunda fase es de naturaleza elastomérica, en ninguno de los trabajos consultados se da la relación entre los valores experimentales y teóricos del módulo elástico.

La conclusión a la que se llega en todos los estudios de materiales compuestos con segunda fase elastomérica es que el módulo elástico del material disminuye debido a la presencia de una fase blanda.

El modelo más simple para predecir el módulo elástico de un material compuesto es aplicando la ley de las mezclas [112]:

$$E_c = E_m(1 - V_f) + E_p V_f \quad (4.3)$$

siendo E_c , E_m y E_p los módulos elásticos del material compuesto, de la matriz y de las partículas, respectivamente y V_f la fracción en volumen de partículas.

A pesar de que el módulo elástico de las partículas no es conocido, tendrá un valor bastante inferior que el módulo elástico de la matriz, cuando las partículas sean de naturaleza elastomérica. Por tanto, en este caso, aplicando la ecuación (4.3) resultará que E_c será inferior a E_m y además E_c irá disminuyendo a medida que V_f aumente.

El factor crítico de intensidad de tensiones se determinó mediante el ensayo de torsión doble, en la tabla 4.6 se indican los resultados obtenidos. Los valores de G_{IC} se han calculado a partir de los valores de K_{IC} y del módulo elástico determinados experimentalmente.

Tabla 4.6.-Parámetros de la fractura. Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

MATERIAL	PROPAGACION	K_{IC} (MN m ^{-2/3})	G_{IC} (J/m ²)	
POLIESTER	Discontinua	i 0.50 (0.035)	i 74.18	
		p 0.49 (0.035)	p 71.24	
VTBN (2.5)	Discontinua	i 0.63 (0.054)	i 124.18	
		p 0.50 (0.059)	p 78.22	
	Continua	0.59 (0.023)	129.64	
	(10)	Continua	0.77 (0.014)	220.9
	(15)	Continua	0.72 (0.010)	246.38
(20)	Continua	0.80 (0.036)	353.98	
VTBNX (2.5)	Discontinua	i 0.54 (0.025)	i 97.65	
		p 0.52 (0.023)	p 90.55	
	(10)	Continua	0.79 (0.009)	263.66
(20)	Continua	0.74 (0.007)	303.37	

En la tabla 4.6 se observa que cuando la fracción en peso de elastómero dosificada es pequeña (VTBN 2.5 y VTBNX 2.5) el material compuesto resultante presenta una propagación de grietas en modo "stick-slip" y los valores de K_{ICp} son parecidos a los del poliéster. Es decir, no se produce mejora de la tenacidad a la fractura. El pequeño aumento del valor de G_{ICp} que presentan estos materiales es atribuible a la disminución del módulo elástico producida

por la presencia de partículas blandas.

Al aumentar la fracción en volumen de elastómero, la propagación de grietas pasa a ser continua y los valores de K_{Ic} aumentan.

En la tabla 4.6 observamos que en los materiales obtenidos con VTBN la tenacidad a la fractura va aumentando a medida que se incrementa W_f , llegando hasta un incremento máximo del 63% cuando $W_f = 0.17$. Con los materiales compuestos con VTBNX el incremento máximo, 61%, se consigue con una fracción en peso de 0.091.

Vemos por tanto, que al aumentar la fracción en peso de elastómero se produce una mejora de la tenacidad a la fractura y pasamos de propagación discontinua a continua.

Este cambio de comportamiento en la propagación de grietas ha sido observado por otros autores [6,64] en materiales compuestos por epoxi y CTBN.

Kinloch et al [5,6] observan tres tipos de propagación de grietas en sus materiales, que definen como:

Tipo A = dúctil y estable

Tipo B = frágil e inestable

Tipo C = frágil y estable

Encuentran que al aumentar la temperatura o al disminuir la velocidad de deformación se da una transición en el tipo de propagación que va desde tipo C a tipo B y finalmente a tipo A. El mismo efecto produce la adición de elastómero.

Para fracciones en peso superiores a 0.2 se produce, tal como hemos comentado, una inversión de las fases. Con el material resultante no se puede aplicar la LEFM puesto que tiene un comportamiento que no es elástico ni lineal.

A fin de poder identificar el mecanismo de refuerzo que ha actuado las superficies de fractura se examinaron por MEB y MO.

Las superficies de fractura de los materiales compuestos con $W_r > 0.03$ revelan que las grietas se propagan por el ecuador de las partículas (figuras 4.9.b, 4.9.c y 4.10.b). Tal como se indica en el apartado 1.5, la máxima concentración de tensiones en materiales compuestos por partículas elastoméricas se da en el ecuador de las partículas, independientemente del grado de adhesión en la interfase [52,53,54]. Por tanto es lógico que el crecimiento de la grieta se vea atraído hacia el ecuador de las partículas.

En cambio, en los materiales compuestos con VTBN y VTBNX con $W_r < 0.03$ (figuras 4.9.a y 4.10.a) parece que las grietas se propaguen por el polo. Es decir, actúan como partículas rígidas bien adheridas a la matriz.

El estudio morfológico ha indicado que en estos casos ($W_r < 0.03$) la partícula contiene bastantes subinclusiones de poliéster, con lo cual, podemos deducir que el material que forma la partícula tiene poca naturaleza elastomérica.

La figura 4.15 muestra las micrografías ópticas de la superficie de fractura de los materiales compuestos con VTBN y VTBNX con fracciones en peso bajas, que como se ha indicado presentan una fractura en modo "stick-slip", observándose las líneas de paro. En la figura 4.15.a se observa que la línea de paro del composite con VTBN es más ancha y marcada que la correspondiente al composite con VTBNX, figura 4.15.b, indicando que la inestabilidad es superior en el composite con VTBN. Este resultado coincide con los valores presentados en la tabla 4.6.

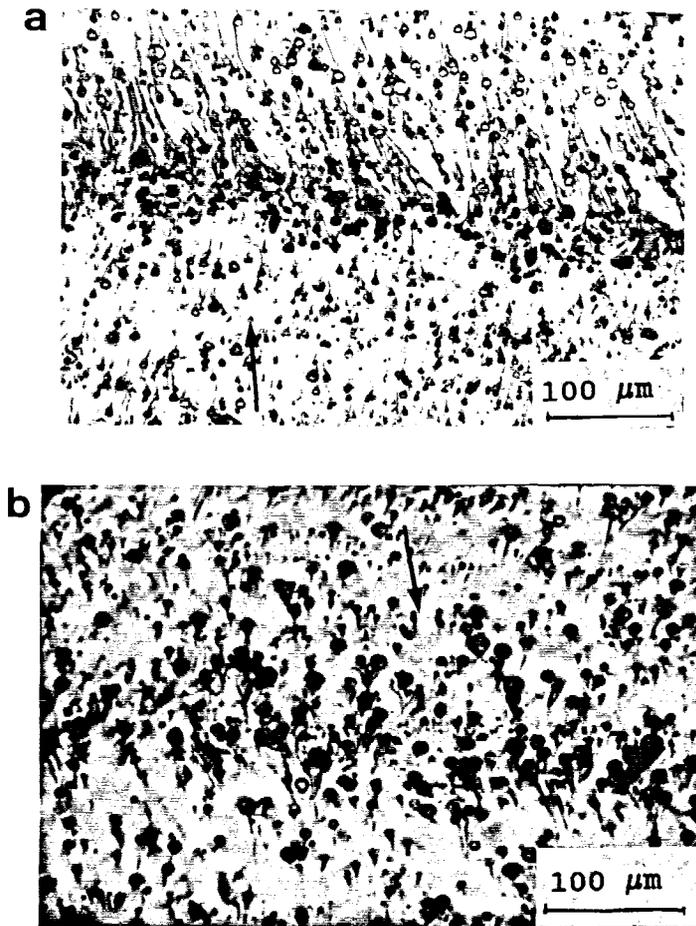


Fig.4.15.-Micrografías ópticas de la superficie de fractura de los composites:

a) VTBN, $W_f = 0.026$.

b) VTBNX, $W_f = 0.025$.

Las flechas indican la dirección de propagación de la grieta.

En la figura 4.15 se observan también unas colas, detrás de las partículas y coincidiendo con la dirección de propagación de la grieta, características del mecanismo de "crack-pinning-bowing". Las partículas de segunda fase, actúan como partículas rígidas anclando el frente de la grieta que avanza.

Por tanto, en estos materiales compuestos ha actuado el mecanismo de refuerzo de anclaje y arqueado de la grieta a

pesar de que no se consigue mejora de la tenacidad a la fractura.

El modelo de "crack-pinning-bowing" predice que la eficacia de este mecanismo está en función del número de partículas de segunda fase. En este caso ($W_f < 0.03$) el número de partículas es pequeño y por esto no se aprecia aumento de la tenacidad a la fractura.

Igual que ocurría con los elastómeros que gelifican , con estos elastómeros solubles tampoco se ha observado emblanquecimiento sobre la superficie de fractura. El emblanquecimiento, frecuente en resinas epoxi modificadas con elastómero, es debido a la formación de microvacíos tanto en la partícula como en la interfase partícula-matriz. La formación y crecimiento de estos microvacíos disipa energía y es considerado un mecanismo de refuerzo, tal como se ha indicado anteriormente. Por tanto en nuestros materiales compuestos este mecanismo de refuerzo no ha actuado.

En las micrografías presentadas en las figuras 4.9 y 4.10, que corresponden a superficies de fractura observadas por MEB, se ha indicado con una flecha la dirección de propagación de la grieta. En todas ellas se observa la presencia de las colas características del mecanismo de "crack-pinning-bowing". Estas colas detrás de las partículas y coincidiendo con la dirección de propagación de la grieta aparecen en la superficie de fractura de todos los materiales compuestos ensayados, esto nos lleva a pensar que el mecanismo de refuerzo de "crack-pinning-bowing" contribuye a la mejora de la tenacidad conseguida en estos materiales compuestos.

En las figuras 4.9.b, 4.9.c y 4.10.b se observa que en la superficie de las partículas aparecen unas líneas o marcas

radiales y además en la interfase partícula-matriz se aprecia un ribete.

Cuando la fracción en peso de VTBN o VTBNX añadido a la matriz es superior a 0.03 las partículas, en el material compuesto resultante, son de naturaleza más elastomérica que cuando se añade poca cantidad (que como hemos visto son más rígidas).

Si las partículas son más elastoméricas tendrán un coeficiente de Poisson bastante superior que el de la matriz y bajo un estado triaxial de tensiones actuarán como cuerpos rígidos capaces de anclar el frente de la grieta.

Para propagar la grieta necesitamos aumentar la tensión sobre la probeta. Como las partículas no tienen una naturaleza puramente elastomérica se estiran un poquito y probablemente se inicia una pequeña cavitación en el centro de las mismas. Como la matriz de poliéster no sufre ablandamiento por deformación, la cavitación de las partículas no progresa. La cavitación en el centro de las partículas actúa como punto de inicio de la rotura de las partículas y justifica la aparición de las marcas radiales en la superficie de las mismas. El pequeño estiramiento inicial puede explicar el aspecto de la interfase partícula-matriz en las superficies de fractura.

Cuando la partícula se rompe, la grieta que estaba anclada y arqueada se propagará por diferentes planos dejando tras de sí una cola característica.

La habilidad de la matriz para formar bandas de cedencia por cizalladura es una causa importante de disipación de energía [6,92,95].

Kinloch y Hunston [7] señalan que a temperaturas de ensayo bajas o a velocidades de deformación altas el efecto de las partículas elastoméricas es marcadamente inferior que el producido a altas temperaturas o bajas velocidades de ensayo. La habilidad de la matriz termoestable para experimentar deformación por cedencia por cizalladura incrementa la resistencia a la propagación de grietas del polímero. Las bajas temperaturas o las altas velocidades de ensayo reducen la ductilidad de la matriz y por tanto disminuyen la efectividad del refuerzo.

Pearson y Yee [96] afirman que no todas las resinas epoxi pueden reforzarse significativamente mediante la incorporación de elastómero. Comprueban que cuando la densidad de entrecruzamiento de la matriz aumenta la tenacidad a la fractura disminuye, puesto que se reduce la ductilidad de la matriz.

El valor de G_{Ic} del poliéster sin modificar utilizado en este trabajo es de 71.24 J/m^2 . Mientras que en resinas epoxi G_{Ic} tiene valores comprendidos entre 162 y 326 J/m^2 para altas y bajas densidades de entrecruzamiento respectivamente [96].

Por todo lo anterior, podemos suponer que la contribución del mecanismo de refuerzo por formación de bandas de cedencia por cizalladura tendrá poca contribución en el aumento de la tenacidad a la fractura de nuestros materiales compuestos.

Las evidencias fractográficas nos indican que en estos materiales la mejora de la tenacidad a la fractura es debida al mecanismo de "carck-pinning-bowing" y a una contribución por el proceso de rotura de las partículas.

4.3.-ANALISIS GLOBAL

Se ha comprobado, en los resultados que acabamos de presentar, que la naturaleza del elastómero determina la morfología del material compuesto resultante y a su vez dicha morfología está directamente relacionada con las propiedades que exhibe el material.

Diferentes autores [46,89] comentan que el parámetro de solubilidad del elastómero debe ser algo diferente que el del polímero de la matriz para asegurar la separación de una segunda fase, pero a la vez suficientemente parecido para promover una adecuada adhesión de la partícula a la matriz.

Además, el elastómero debe poseer grupos terminales adecuados que permitan entrecruzarse con la resina y dar lugar a un buen grado de injerto.

Estos requisitos limitan, evidentemente, la elección del elastómero.

Nosotros hemos utilizado tres tipos diferentes de elastómeros con los que hemos obtenido tres distintas morfologías de material compuesto que han sido justificadas en cada caso.

A modo de resumen podemos decir que:

- a) Los elastómeros sólidos (HYTREL, PARALOID BTA y OROGLAS DR-100) agrupados dentro del apartado de elastómeros que gelifican, conducen a la obtención de un material compuesto por partículas de formas irregulares y con cierto grado de adhesión en la interfase partícula-matriz.

- b) Los elastómeros líquidos insolubles (HYCAR 1312, CTB y CTBN) han dado lugar a una distribución bimodal de partículas esféricas poco adheridas a la matriz. Las partículas de menor tamaño han resultado ser microesferas de poliéster rodeadas de una piel de elastómero y las partículas grandes son agregados de partículas pequeñas.
- c) Los elastómeros líquidos HYCAR VTBN y VTBNX son solubles en la formulación del poliéster y además poseen grupos vinilo terminales que pueden injertarse, durante el curado, con los dobles enlaces del poliéster o del estireno. Esto ha dado lugar a una distribución de partículas esféricas bien adheridas a la matriz. Se ha comprobado que las partículas están formadas por elastómero y poliéster entrecruzados en mayor o menor grado y que cuando se añade poca cantidad de elastómero a la matriz las partículas resultantes poseen suficientes subinclusiones de poliéster como para darles rigidez y perder su naturaleza elastomérica.

Uno de los factores morfológicos que más va a afectar el comportamiento a fractura de estos materiales compuestos es la naturaleza de la interfase.

Con los tres tipos de elastómeros, aparte de variaciones en la forma y estructura de las partículas de segunda fase, se obtienen tres diferentes grados de adhesión en la interfase partícula-matriz. Se observa que a medida que se incrementa el grado de adhesión en la interfase la tenacidad del material aumenta.

Al estudiar las superficies de fractura, independientemente del grado de adhesión en la interfase partícula-matriz, se ha observado que en todos los materiales compuestos aparecen unas colas detrás de las partículas y coincidiendo

con la dirección de propagación de la grieta características del mecanismo de "crack-pinning-bowing". Además las grietas se propagan por el ecuador de las partículas excepto en VTBN y VTBNX con $W_f < 0.03$.

Tal como se indica en el apartado 1.5, en materiales compuestos con segunda fase elastomérica la máxima concentración de tensiones se da en el ecuador de las partículas, tanto para el caso de adhesión como de no adhesión [52,53,54]. Por tanto es lógico que el crecimiento de la grieta se vea atraído hacia el ecuador de las partículas. A diferencia de lo que ocurre cuando las partículas de segunda fase son más rígidas que la matriz, entonces la máxima concentración de tensiones se da en el ecuador cuando no hay adhesión y en los polos cuando hay adhesión perfecta [52] (tal como ocurre con VTBN y VTBNX con $W_f < 0.03$).

La aparición de las colas características detrás de las partículas y coincidiendo con la dirección de propagación de la grieta indica que en todos los materiales compuestos preparados tiene lugar el mecanismo de "crack-pinning-bowing".

De igual forma, en materiales compuestos por la misma resina de poliéster insaturado y microesferas de vidrio [87,97] se encuentran evidencias de que este mecanismo de anclaje y arqueado del frente de avance de la grieta es operativo, independientemente del grado de adhesión en la interfase partícula-matriz. Jun Kyung et al [120] también encuentran evidencias de que el mecanismo de "crack-pinning-bowing" actúa en sistemas formados por polímeros termoestables modificados con partículas rígidas cristalinas.

Cuando las partículas están adheridas a la matriz, al examinar las superficies de fractura se observa que las superficies de las partículas muestran evidencias de haber sido estiradas y posteriormente desgarradas o rotas. Por tanto, en los casos en que hay adhesión en la interfase, actúa el mecanismo de refuerzo de estiramiento y desgarro de las partículas. Evidentemente, este mecanismo no tiene lugar cuando no hay adhesión en la interfase, ni tampoco cuando las partículas son rígidas.

Comparando los valores de K_{Ic} o de K_{Icp} (valor característico del material cuando hay propagación inestable), hemos visto que K_{Ic} aumenta al incrementar el grado de adhesión entre las partículas y la matriz. Este aumento de la adhesión mejora la eficacia del mecanismo de refuerzo de "crack-pinning-bowing" incrementando, por tanto, los valores de la tenacidad.

En el estudio que realizaron Martínez y Heredia [97] sobre la influencia de la interfase en la fractura de materiales compuestos por resina de poliéster insaturado y microesferas de vidrio llegan a la misma conclusión.

Cuando hay adhesión en la interfase partícula-matriz el factor crítico de intensidad de tensiones aumenta a medida que incrementa la fracción en volumen de partículas de segunda fase.

Con los materiales compuestos VTBN y VTBNX con $W_r < 0.03$ no se observa mejora de la tenacidad a la fractura, sin embargo el estudio fractográfico muestra evidencias de que el mecanismo de "crack-pinning-bowing" ha actuado. En estos casos la fracción en volumen de partículas de segunda fase es insuficiente para mejorar de forma apreciable la tenacidad a la fractura mediante el mecanismo de "crack-pinning-bowing".

Heredia y Martínez [86] en su estudio de resinas de poliéster cargadas con microesferas de vidrio también encuentran que K_{Ic} aumenta a medida que incrementa la fracción en volumen de partículas de segunda fase. En la figura 4.16 se muestra gráficamente esta variación [86].

En la figura 4.17 se muestra la evolución de K_{Ic} frente a V_f para los materiales compuestos con VTBN.

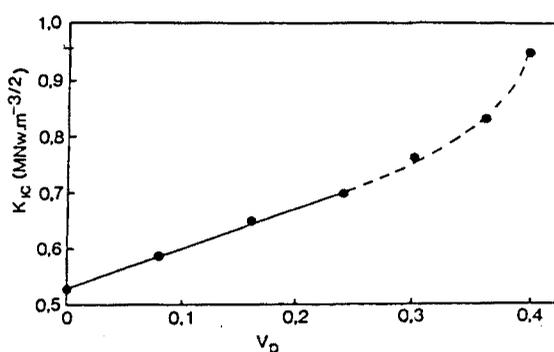


Fig.4.16.-Factor crítico de intensidad de tensiones frente a V_f .

Materiales compuestos por poliéster insaturado y microesferas de vidrio [86].

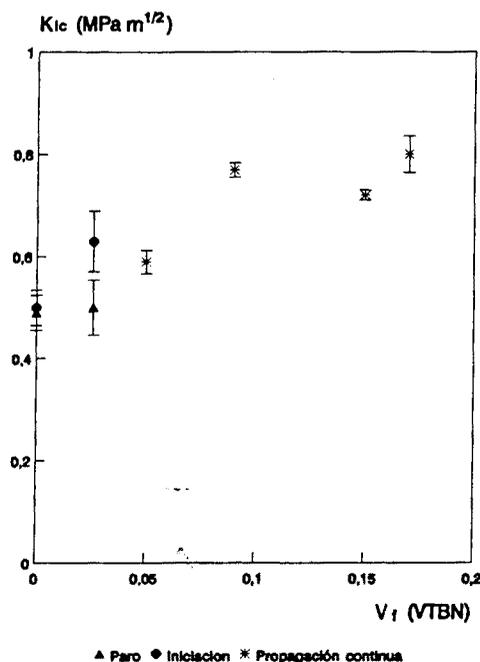


Fig.4.17.-Variación de K_{Ic} frente a V_f para los composites con VTBN.

Si comparamos los valores de K_{Ic} mostrados en las figuras 4.16 y 4.17 se observa que para una misma fracción en volumen de partículas de segunda fase, la mejora de la tenacidad es superior cuando las partículas son de naturaleza elastomérica. Probablemente por la contribución debido a la rotura de las partículas elastoméricas.

Sin embargo, cuando la segunda fase es de naturaleza elastomérica la fracción en peso dosificada a la resina no puede aumentarse tanto como en el caso de microesferas de vidrio. Tal como hemos visto, para $W_2 > 0.2$ se produce una inversión de las fases, fenómeno que no ocurre con partículas rígidas.

4.4.-CONCLUSIONES

Cuanto menor es el límite elástico del material mayor es la inestabilidad, definida como la diferencia entre los valores de K_{Ic1} y K_{Icp} .

El valor de K_{Icp} es el característico del material como en el caso de partículas de vidrio.

La rotura del material tiene lugar siempre por el ecuador de las partículas elastoméricas, independientemente del grado de adhesión entre las partículas y la matriz, tal como indican las predicciones teóricas.

Sobre las superficies de fractura se observan evidencias de que el mecanismo de "crack-pinning-bowing" actúa en todos los materiales compuestos preparados, independientemente del grado de adhesión en la interfase partícula-matriz y de la naturaleza de la partícula.

Cuanto mayor es el grado de adhesión en la interfase mayor es la eficacia del mecanismo de "crack-pinning-bowing".

Cuando hay adhesión en la interfase partícula-matriz opera, además, el mecanismo de refuerzo de estiramiento y desgarró de las partículas elastoméricas.

Cuanto mayor es la fracción en volumen de partículas de segunda fase mayor es el aumento de la tenacidad a la fractura.

Para una misma fracción en volumen de partículas de segunda fase, cuando dichas partículas son de naturaleza elastomérica la mejora de la tenacidad a la fractura es superior que cuando las partículas son más rígidas que la matriz.

El mecanismo de refuerzo propuesto es operativo en estos materiales.