

ANALISIS MICROMECHANICO DE UN POLIMERO VITREO MODIFICADO
CON PARTICULAS ESFERICAS DE GOMA CON SUBINCLUSIONES VITREAS.

Mario A. Storti

Horacio Antunez

Grupo de Mecánica Computacional

Inst. de Desarrollo Tecn. para la Ind. Qca.

Santa Fé - Argentina.

Celina R. Bernal

Patricia M. Frontini

Instituto de Inv. en Ciencia y Tecn. de Mat.

Mar del Plata - Argentina.

RESUMEN

El aumento de tenacidad que se verifica en los polímeros vítreos modificados con goma (ABS, HIPS o acrílicos modificados con goma), se debe a que la presencia de la goma induce en la matriz múltiples microzonas de deformación plástica. El conocimiento de la distribución de tensiones internas es vital para la comprensión del fenómeno, ya que permite aplicar las hipótesis de fluencia y determinar los puntos en que se inician los mecanismos de deformación.

En el presente trabajo se propone un modelo sencillo que permite estudiar la interacción entre dos partículas adyacentes e iguales, en función de la distancia interparticular y el grado de oclusión.

ABSTRACT

The great gain in toughness verified in rubber modified glassy polymers (ABS, HIPS or rubber-modified acrylic polymers), is believed to be due to the multiple deformation micromechanisms induced in the matrix because of the presence of the rubbery phase. The knowledge of the internal stresses distribution results essential for the comprehension of the phenomenon, by permitting the application of the yield hypothesis and the determination of the points where the deformation mechanisms initiate.

In the present paper a simple model that permits to study the interaction between two adjacent and equal particles as a function of the interparticle distance and the occlusion grade is proposed.

INTRODUCCION

Uno de los métodos que más éxito ha tenido en la mejora de las propiedades de los materiales poliméricos, es la modificación de polímeros vítreos con goma a fin de aumentar su tenacidad. Tal es el caso del poliestireno de alto impacto, (HIPS), el ABS y los acrílicos modificados con goma.

Estos polímeros aparecen como un caso inusual entre los materiales compuestos, ya que la mayoría de ellos están formados por una matriz relativamente dúctil, reforzada con inclusiones rígidas. En este caso particular, el módulo de elasticidad de la goma es mucho menor que el de la matriz polimérica vítrea, y la relación de Poisson de aquella mayor que la de la matriz.

A qué se debe, entonces, el gran aumento de tenacidad y capacidad de absorción energía al impacto que manifiestan estos materiales. La respuesta a esta pregunta no es sencilla y se ha realizado mucho esfuerzo a fin de interpretar los resultados experimentales.

Bucknall y Smith en 1965 [1], interpretaron el fenómeno a través de la formación de microfisuras ("craze") inducidas por la presencia de las esferas de goma. El mecanismo de microfisuración conduce a una mejora de la tenacidad del material sólo si se genera uniformemente a través del volumen de aquel. Las partículas de goma en la matriz constituyen sitios propicios para la iniciación de "craze" de forma cuasi-homogénea. De este modo, los mecanismos que de otra forma serían localizados, acompañados por una reducida absorción de energía, se generalizan provocando un aumento considerable en la cantidad de energía absorbida hasta la fractura, esto es un incremento de la tenacidad del material.

En cambio, la iniciación del "craze" a partir de la concentración de tensiones en la superficie de polímeros vítreos homogéneos es muy difícil, y las tensiones promedio correspondientes son muy elevadas, lo que conduce a una fractura prematura del "craze", propagándose a través del material hasta provocar la fractura general. Esto es lo que ocurre en los homopolímeros, en los cuales los "craze" actúan como precursores de la fractura.

Newman y Strella [2] sugirieron, en cambio, que el incremento de tenacidad se debía a la deformación por corte ("shear yielding") en la matriz. Si bien la existencia de este mecanismo contribuye al aumento de tenacidad, es indudable que esta teoría no pudo explicar mucho los fenómenos experimentalmente observados.

Actualmente se cree que la microfisuración y la deformación por corte ocurren simultáneamente en la mayoría de los plásticos modificados con goma, y que las diferencias de comportamiento que se observan se deben a las distintas contribuciones de los dos mecanismos a la deformación total.

Conociendo la distribución de tensiones y deformaciones generada en la matriz por la presencia de las partículas de goma, es posible determinar el o los mecanismos de deformación plástica inducidos en aquella, así como evaluar el efecto que la composición y la morfología del material compuesto (fracción volumétrica de carga, distribución de partículas y grado de oclusión) tienen sobre las propiedades del material compuesto.

EL MODELO

Existen trabajos previos [3,4,5] en los que hemos basado nuestro análisis, que proponen un modelo capaz de interpretar la naturaleza

heterogénea de la fase de goma, ya que la misma es un compuesto por tener subinclusiones rígidas. Estos trabajos consideran un material compuesto formado por una única partícula inmersa en una matriz vítrea. Las subinclusiones vítreas que en realidad se encuentran dispersas dentro de cada partícula de goma, se consideran concentradas en una región esférica única cubierta con una cáscara de elastómero. Se postula además adhesión perfecta en la intercara, materiales perfectamente homogéneos, isotrópos y lineal-elásticos. La matriz infinita en la que se encuentra incluida la partícula, está sometida a una tensión de tracción uniaxial uniforme en el infinito. Ver figura 1.

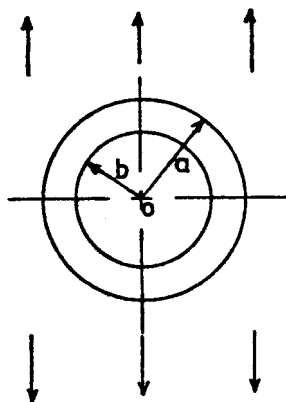


Figura 1.

A fin de estudiar la interacción de dos partículas adyacentes e iguales, en función de la distancia interparticular y extender el modelo propuesto por Pavan et al [5] para poliestireno de alto impacto a dos partículas, se propone un modelo sencillo constituido por una matriz rígida infinita en la que se hallan inmersas dos partículas esféricas de goma. A su vez, estas esferas, presentan oclusiones del mismo material de la matriz, representadas como subinclusiones. El sistema se halla sometido a una tensión de tracción uniaxial uniforme en el infinito. El material de la matriz y la subinclusión, así como el de la cáscara, se suponen isotrópos, homogéneos y perfectamente elásticos. También se acepta la hipótesis de adherencia perfecta entre las distintas caras del sistema.

La figura 2 muestra un esquema del sistema analizado.

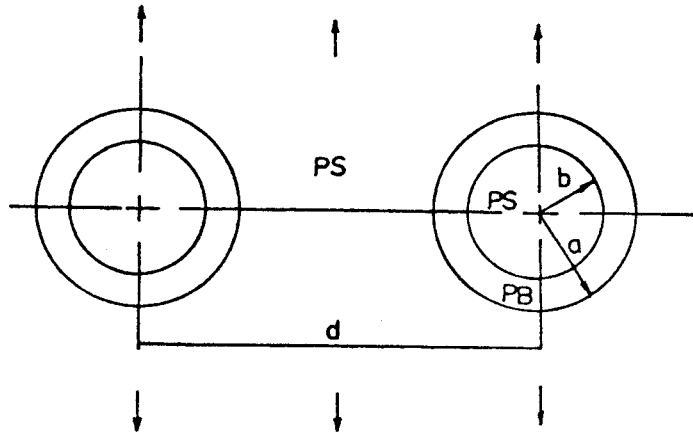


Figura 2.

En este trabajo, como en el de Ricco et al [3], el grado de oclusión está representado por la relación entre el radio de la subinclusión y el de la cáscara de goma.

Como caso particular se considera el poliestireno de alto impacto (HIPS), compuesto por una matriz polimérica de poliestireno y esferas de polibutadieno con oclusiones de poliestireno.

Las constantes físicas siguientes fueron tomadas de la literatura [6].

	Coef. de Poisson, ν	Módulo Elástico, E (MPa)
PS	0.35	$2.938 \cdot 10^3$
PB	0.4998	2.09

Dado que el modelo de dos partículas no posee solución analítica, se propuso una solución por elementos finitos que se describe a continuación.

El problema presenta geometría axisimétrica de revolución con condiciones de contorno axisimétricas y cargas no axisimétricas, en consecuencia, se realiza una doble discretización de la estructura: - en sentido circunferencial o azimutal (rotación alrededor del eje de simetría) es descompuesto en serie de Fourier y, - en un plano meridiano, cada coeficiente de Fourier es discretizado en elementos finitos de manera clásica.

Cada término del desarrollo se calcula separadamente, según una discretización idéntica para todos los términos. Estos cálculos no difieren sino por las condiciones de contorno, esencialmente las cargas. Una característica importante de los desarrollos en serie de

Fourier es que cada término corresponde a un análisis independiente. Como este tipo de transformación se aplica a cálculos lineales, para los cuales vale el principio de superposición, el resultado final se obtiene recomblando linealmente los diferentes análisis. De este modo, el costo del cálculo se reduce drásticamente mediante la descomposición en series de Fourier.

En este problema la ventaja es aún mayor, ya que la carga en el infinito corresponde a una tensión uniaxial, la cual una vez desarrollada en series, sólo contiene 2 modos, el modo axisimétrico y el 2° armónico.

Todos los casos fueron corridos con el módulo FOURIER del paquete de elementos finitos SAMCEF, (desarrollado en la Univ. de Lieja, Bélgica), el cual realiza automáticamente la descomposición en serie de las cargas y, después de la resolución, la recombicación.

En las figuras 3 y 4, se muestra una de las mallas utilizadas. El dominio total es un rectángulo de base $10a$ y altura $10a + d/2$. El centro de una de las esferas coincide con el centro de coordenadas y la base del rectángulo con el plano de simetría que pasa entre las esferas.

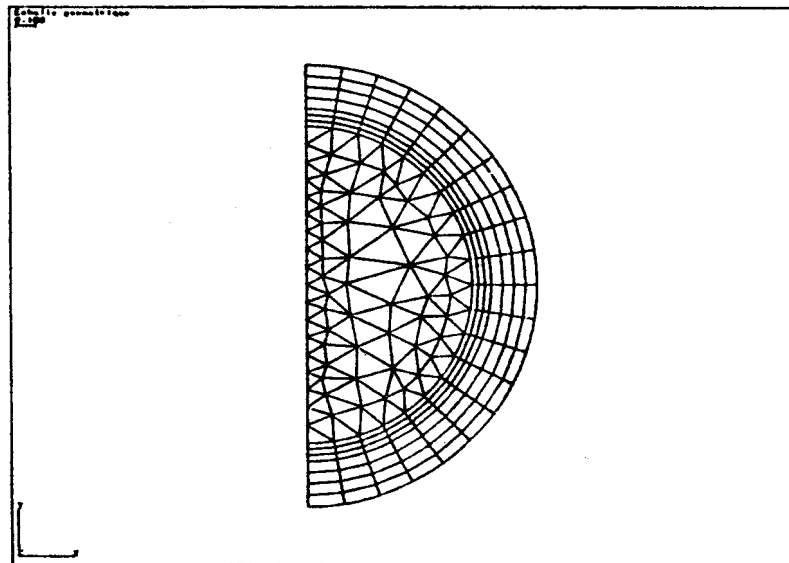


Figura 3: malla interna.

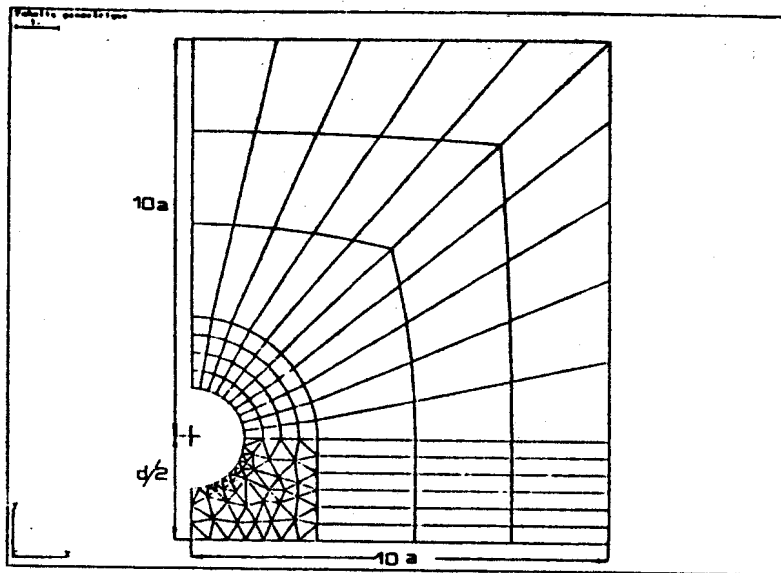


Figura 4: malla externa.

Las mallas constan de dos partes: una interna, que es la capa de polibutadieno, la esfera interior de poliestireno y una capa de elementos de ancho $0.25a$ de poliestireno, rodeando la capa de polibutadieno. La malla externa es el resto del rectángulo.

CRITERIO DE INICIACION DE LA DEFORMACION PLASTICA EN LA MATRIZ.

A fin de determinar la ubicación de los puntos de iniciación de la deformación plástica en la matriz, se aplican las hipótesis de fluencia para polímeros que se detallan a continuación.

Microfisuración o "crazing".

El criterio adoptado en este caso es el formulado por Oxborough y Bowden [7], que establece que la iniciación del "crazing" se produce cuando la deformación en cualquier dirección alcanza un valor crítico que depende de la componente hidrostática del tensor de tensiones. Esto se expresa como sigue:

$$e_c = Y_1 + X_1/I_1,$$

siendo: $I_1 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$, el primer invariante del tensor de tensiones,

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, las tensiones principales.

e_c , la deformación crítica,
 X_1 e Y_1 , dos parámetros que dependen de la temperatura y del tiempo.

Definiendo $C = E.Y_1$ y $D = E.X_1$, y teniendo en cuenta que la componente hidrostática del tensor de tensiones vale:

$$\sigma_m = I_1/3, \text{ resulta:}$$

$$e_c = (C + D/3.\sigma_m)/E$$

Fluencia por corte o "shear yielding".

Los experimentos han demostrado que los criterios tradicionales de Tresca y Von Mises desarrollados para los metales, no describen adecuadamente el comportamiento a la fluencia de los polímeros.

En este caso, la tensión de fluencia en compresión uniaxial es invariablemente mayor que en tracción, y ensayos de tracción llevados a cabo en una cámara de presión muestran que la tensión de fluencia de los polímeros aumenta significativamente con la presión hidrostática [8].

Es posible, entonces, modificar el criterio de Von Mises en el caso tridimensional para considerar el efecto de la presión hidrostática, obteniendo la siguiente expresión:

$$\tau_{oct} < \tau_o - \mu . \sigma_m.$$

donde τ es una constante dada por la cohesión del material, μ es un coeficiente análogo al de fricción y:

$$\tau_{oct}^2 = 1/9. \{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2\}$$

RESULTADOS Y DISCUSION.

Análisis de la distribución de tensiones.

A fin de simplificar este primer análisis, se muestran exclusivamente los resultados obtenidos en el plano meridiano principal, para la matriz del compuesto, partiendo de los puntos ubicados en la intercara A, B, C, D, y E, según muestra la figura 5, siguiendo en dirección creciente del radio.

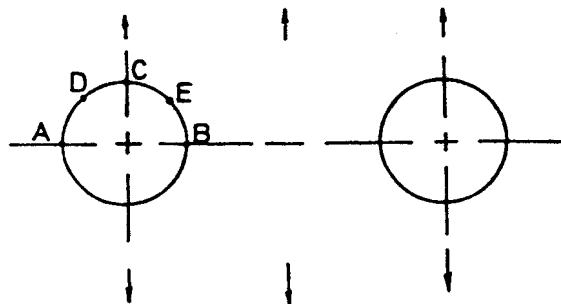


Figura 5.

Los puntos A, B y C, resultan interesantes por ser los que corresponden al ecuador y el polo de la solución de Goodier [9].

El punto B es el más cercano a la otra esfera, en cambio el punto A es el que debería sentir menos la influencia de esta, por hallarse más alejado.

J.N. Goodier, en 1933, predijo que la máxima concentración de esfuerzos se produce en el ecuador o en el polo de la partícula, dependiendo de la relación de rigidez entre la matriz y la inclusión. Para el caso de un hueco, la máxima concentración se halla en el ecuador y para el caso de una inclusión infinitamente rígida, en el polo de la misma. Para ambos casos las distribuciones de tensiones son monotónicas en el sentido radial.

Los puntos D y E, muestran resultados similares a los obtenidos para los puntos A y B, respectivamente.

En las figuras 6a y 6b, se presentan las distribuciones de las componentes no nulas del tensor de tensiones en función del radio, en los puntos A y B, para las relaciones $d/a = 5$ y $b/a = 0.9$. Se observa que las distribuciones se ven netamente alteradas por la presencia de la inclusión vecina. Una característica importante es que tanto σ_{rr} como $\tau_{r\theta}$ presentan un máximo relativamente alejado de la intercara. El desplazamiento del valor extremo de la distribución respecto de la intercara matriz-inclusión, fue ya observado por Pavan et al [1,2] y aparentemente, se debe a la presencia de la cáscara de goma, ya que los modelos que no consideran subinclusión, como Broutman y Panizza [10] encuentran siempre los mínimos o máximos en la intercara.

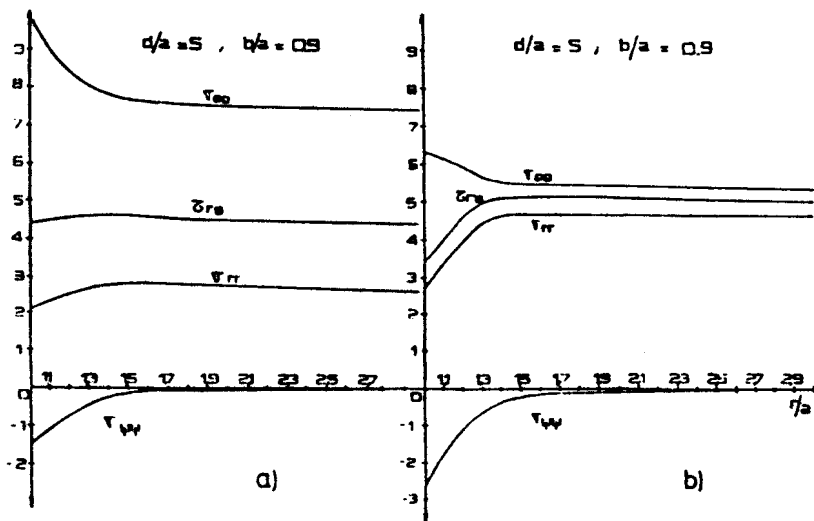


Figura 6: a) Punto A, b) Punto B.

Puntos de iniciación de fluencia en la matriz.

Como ya se mencionó en párrafos anteriores, desde el punto de vista de la iniciación de los mecanismos de deformación plástica, no es la acción individual de cada una de las componentes del tensor de tensiones la que interesa, sino su acción combinada, dada por el valor del esfuerzo de corte octaédrico (τ_{oct}) o de la máxima deformación elongacional, (ϵ_1), referidos a su valor en el infinito (τ_{oct}^0 y ϵ_1^0). El cálculo de cada uno de estos parámetros se presenta en el Apéndice II.

Los resultados se muestran en las figuras 7a-b, 8a-d, 9a-c, 10a-b

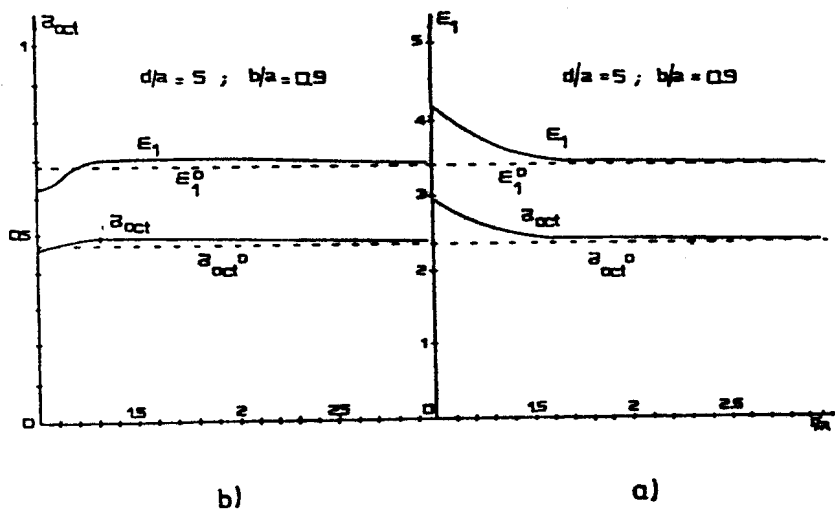


Figura 7: a) Punto A, b) Punto B.

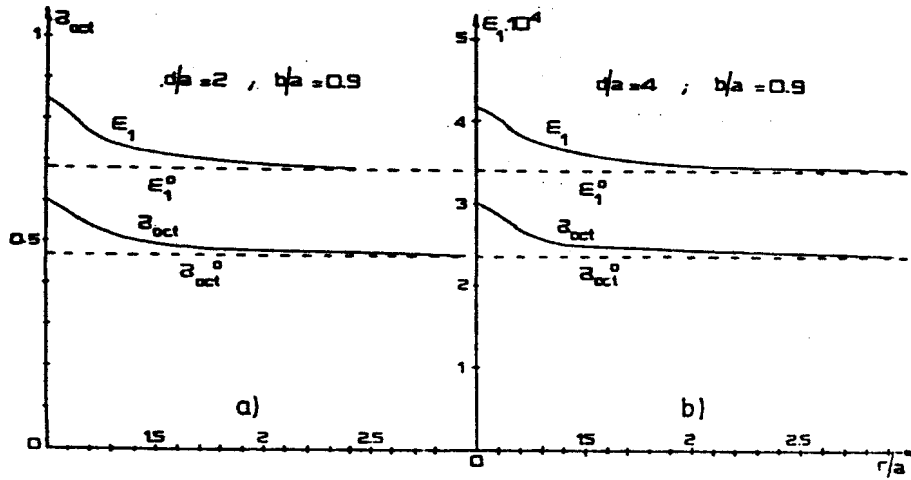


Figura 8: a) y b) Punto C.

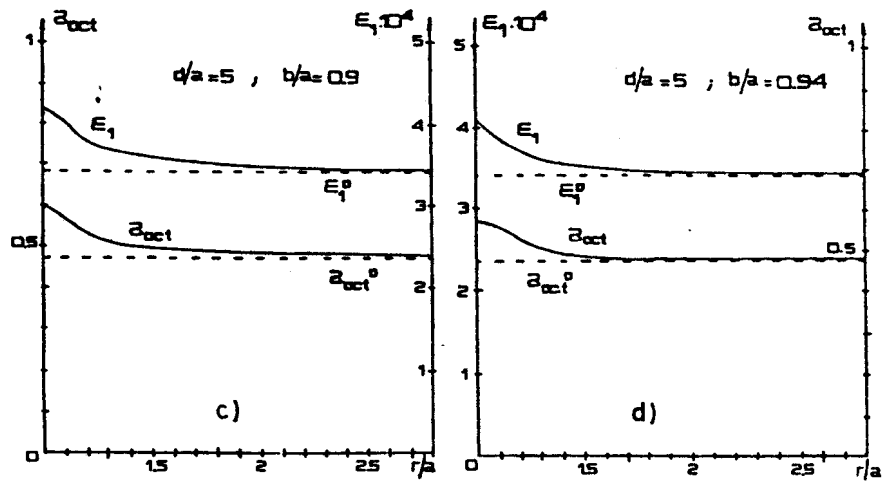


Figura 8: c) y d) Punto C.

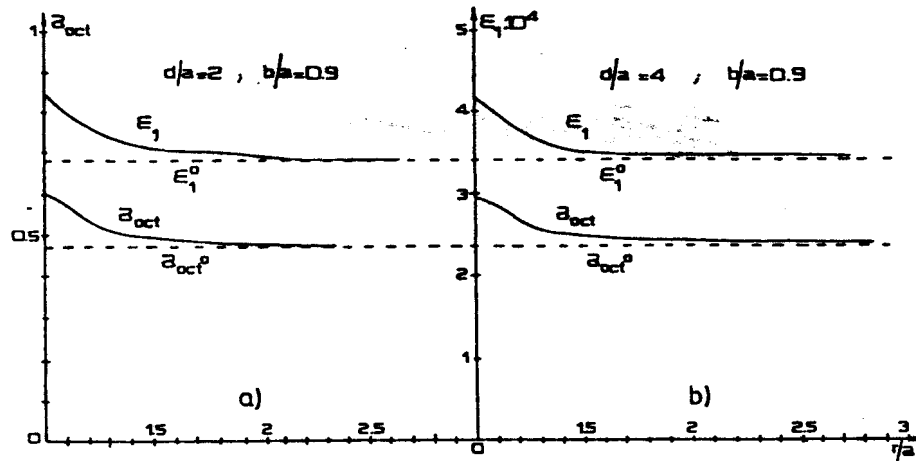


Figura 9: a) y b) Punto B.

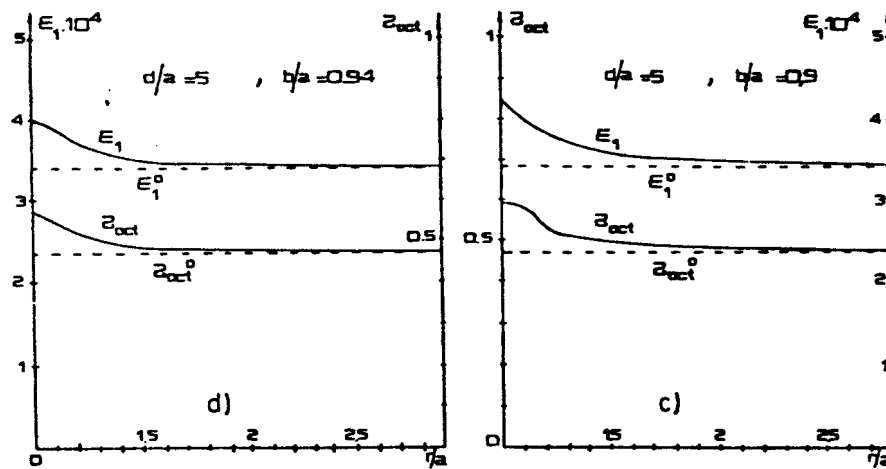


Figura 9: c) y d) Punto B.

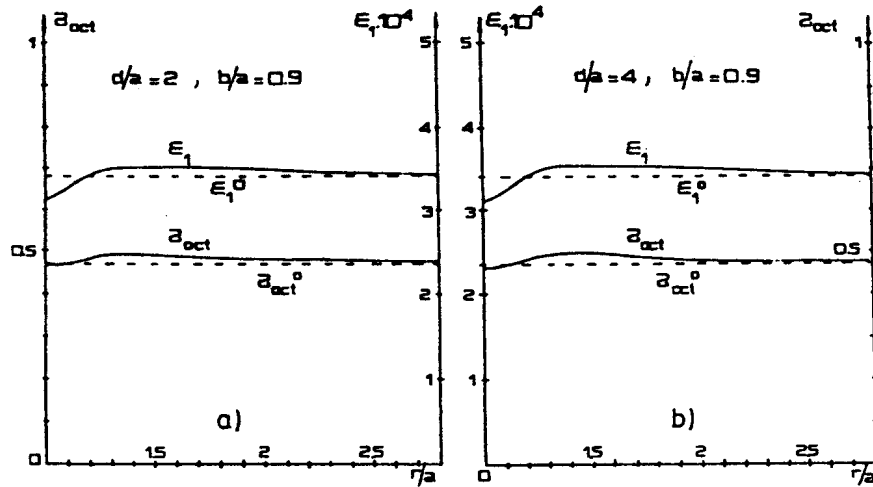


Figura 10: a) y b) Punto E.

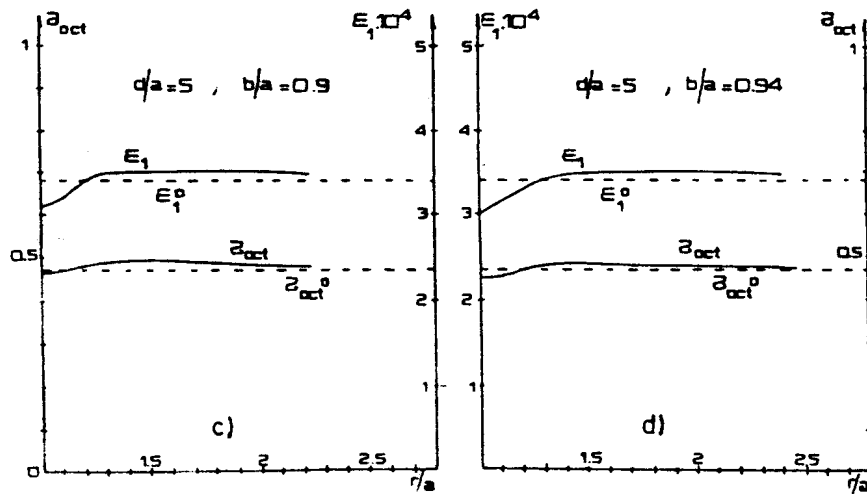


Figura 10: c) y d) Punto E.

Para los puntos A y B nuevamente se observa que las distribuciones son diferentes. La influencia de la partícula desplaza los máximos de c_1 y τ_{ect} a regiones alejadas de la intercara, (figura 7b), y los mismos resultan menores que para el caso sin influencia de la partícula vecina (fig. 7a). Este mismo resultado se observa para los puntos D y E.

No se percibe influencia de la distancia interparticular, (dada por la relación d/a y relacionada con el volumen de carga del compuesto), ni del grado de oclusión, (representado por h/a), a igual volumen de inclusión para los casos analizados.

CONCLUSIONES.

1) La presencia de inclusiones promueve una intensificación de τ_{ect} y c_1 en la matriz o en la intercara respecto del valor correspondiente en el infinito, induciendo de esa manera, la deformación plástica.

2) No es válido reducir el análisis solamente a la intercara inclusión-matriz, ya que los máximos de c_1 y τ_{ect} no se encuentran necesariamente en ella.

3) La influencia de la partícula vecina reduce los valores de c_1 y τ_{ect} , respecto de los obtenidos para el caso de una sola partícula, en ausencia de interacción entre esferas. Por otro lado, e incremento de la concentración de carga en el material compuesto, aumenta la cantidad de puntos posibles de iniciación de micromecanismos de fluencia. Por lo tanto, existirá una fracción volumétrica óptima de goma que compense ambos efectos.

4) A fin de completar los resultados preliminares aquí mostrados se piensa: i) extender el análisis a la zona interior de la inclusión para estudiar otros mecanismos probables de absorción de energía, como la cavitación de la goma. ii) Obtener resultados para distancias interparticulares mayores. iii) Resolver el sistema para otros grados de oclusión.

REFERENCIAS.

- [1] C. B. Bucknall and R. R. Smith, *Polymer*, 6, 325, (1965)
- [2] Newman and Strella, in C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", 191, Applied Sci. Publishers Ltd., London, (1977)
- [3] T. Ricco, A. Pavan and F. Danusso. *La Meccanica Italiana*, Giugno, (1977)
- [4] T. Ricco, A. Pavan and F. Danusso, *Polym. Eng. and Sci.*, 18, 774, (1978)
- [5] A. Pavan, T. Ricco. *Engineering Materials*, Proceedings of the 1st National Meeting ASME, Milano, Ottobre 1983.
- [6] M. Boyce, A. S. Argon and D. M. Parks. *Polymer*, 28, 1681, (1987)
- [7] R. J. Oxborough and P. B. Bowden, *Phil. Mag.*, 28, 547, (1973)
- [8] A. J. Kinloch and R. J. Young, "Fracture Behaviour of Polymers", 115, (1983)
- [9] J. N. Goodier, *J. of Applied Mechanics*, 55, 39, (1933)
- [10] L. J. Broutman and G. Panizza, *Int. J. Polymeric Mater.*, 1, 95, (1971)

