

T SAN


UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE CATALUNYA

FRACTURA DE MEZCLAS DE POLICARBONATO CON ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO


UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE CATALUNYA

Memoria presentada por:

ORLANDO O. SANTANA PÉREZ

para optar al grado de Doctor Ingeniero Industrial

Director:

ANTONIO MARTÍNEZ BENASAT

Catedrático de Universidad (UPC)

DEPARTAMENT DE CIÈNCIES DELS MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LÚRGICA

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

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA (UPC)

BARCELONA, FEBRERO DE 1997

5.3.- CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Como una primera aproximación, se procedió a inspeccionar las características morfológicas a partir de la zona central de secciones de probetas fracturadas criogénicamente mediante impacto. Las diferentes microfotografías se presentan en la figura 5.3.1.

Todas revelan la existencia, por lo menos en esta zona, un sistema multifásico con una dispersión fina y uniforme por lo menos hasta un 20 % de copolímero en el sistema, perdiéndose estas características para un contenido de 40 %. Estas observaciones concuerdan con las obtenidas por diversos autores que reportan que hacia un 30 % de este tipo de copolímero en sistemas homólogos se presenta una inversión de fases, pasando de una morfología fina a una totalmente irregular y coalescente.

Sin embargo la situación no es tan sencilla como parece, como se sabe el moldeo por inyección es uno de los métodos de transformación más empleado en la industria del plástico. No obstante, las condiciones no estacionarias que se generan durante el proceso, hacen muy difícil la predicción y control de la morfología de la pieza acabada.

Por lo general las características morfológicas que se presentan durante el llenado de las cavidades como consecuencia del patrón de flujo generado en esta etapa, sufren modificaciones considerables una vez cesa el llenado. Esta situación se presenta como consecuencia de la relajación en mayor o menor grado dependiendo de la velocidad de enfriamiento gracias a la naturaleza viscoelástica de los sistemas poliméricos.

Como consecuencia, la pieza acabada presentará un gradiente morfológico, caracterizado generalmente por dominios elongados y altamente orientados en la dirección del flujo, sobre todo en parte superficial de la pieza, y una zona central relativamente isotrópica. Aspectos que han sido observados por diversos autores en mezclas *Caucho Etilen-propilen-dieno* (EPDM)/ *Polipropileno* (PP), SAN/PC y PC/ABS [23].

Aunado a las condiciones de flujo no estacionario descrito anteriormente, también hay que considerar la heterogeneidad que presenta el terpolímero empleado en nuestras mezclas. Como puede observarse en la microfotografía TEM de la figura 5.3.2, que el ABS presenta una morfología compleja, constituida por una matriz continua de SAN (fondo blanco), partículas de Butadieno entrecruzado libres (partículas oscuras) y dominios complejos de recubierto de fracciones de SAN injertadas a las secuencias butadiénicas y subinclusiones de SAN (zonas blancas) formando la conocida estructura Core-Shell (figura 5.3.2.b).

El detalle presentado en la figura 5.3.2b corresponde a una partícula aislada en la composición PC-5 (95 % en peso de PC) lo que facilitaba el corte y confería menor deformación de la fase más “blanda” (butadieno) del terpolimero permitiendo la observación detallada de la estructura Core-Shell característica.

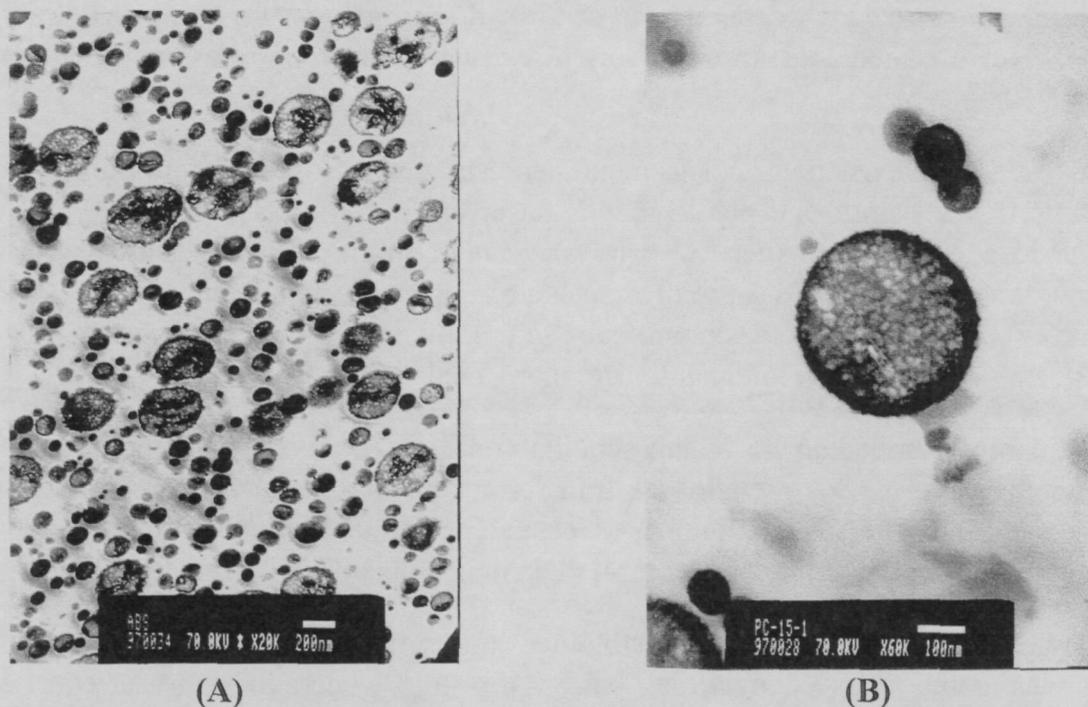


Figura 5.3.2.- Microfotografías TEM del ABS empleado. (A) Aspecto general (B) detalle de la partícula. Las barras de escala equivalen a 200 y 100 nm respectivamente.

Otro aspecto que hay que considerar es la distribución de tamaños de partículas que presenta el ABS empleado (figura 5.3.3). Se observa una población mayoritaria de alrededor de 100 nm, que de acuerdo a la figura 5.3.2 puede considerarse como la fracción de butadieno sin injertos, y una en menor proporción con un diámetro medio de partícula de aproximadamente 400 nm, adjudicadas a los dominios tipo *Core-shell*.

Es por ello, que se ha efectuado un estudio detallado de cada una de las composiciones de mezclas preparadas, considerando cortes perpendiculares y paralelos al sentido del flujo durante el llenado de la cavidad, en función del ancho (W) de las probetas prismáticas, siguiendo la metodología descrita en el apartado 4.3.1 sugerida por *Baer et al* [23].

Conscientes de que la morfología del sistema varía a lo largo de la longitud y espesor de la probeta, hemos considerado la sección central de las mismas como una muestra representativa del gradiente morfológico que se presenta en la pieza.

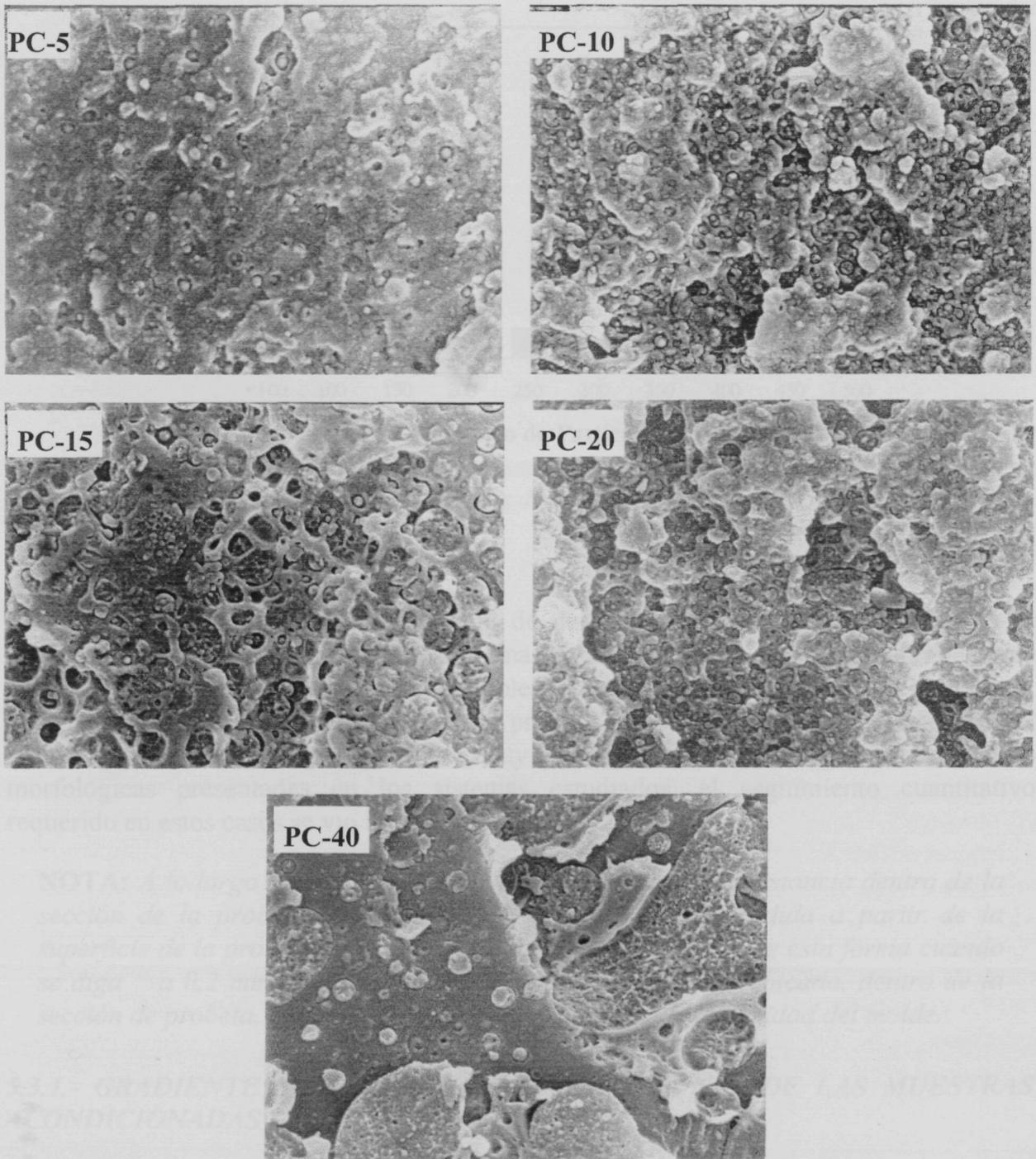


Figura 5.3.1.- Microfotografías SEM de la zona central de las superficies de fractura criogénica de las diferentes composiciones de mezcla PC/ABS.

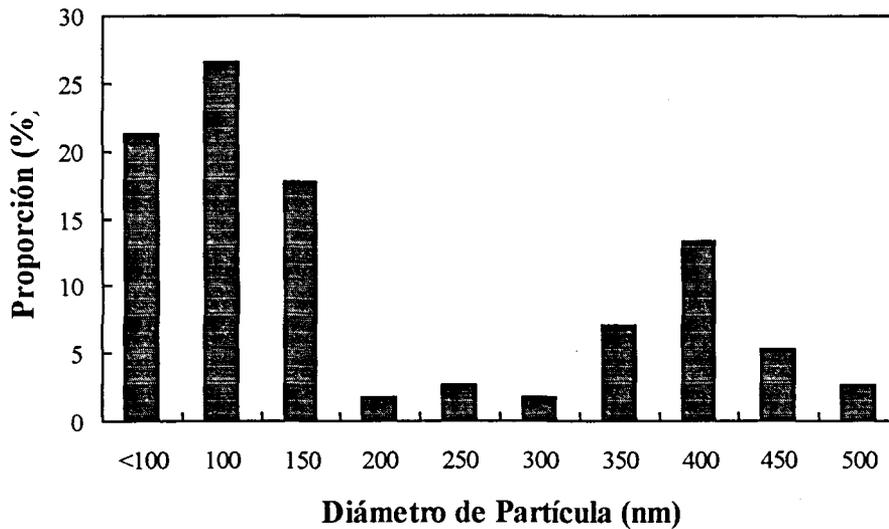


Figura 5.3.3.- Distribución de Tamaños de Partículas del ABS empleado.

Para una mayor comprensión y facilidad de discusión de los resultados obtenidos se procederá a comentar por separado cada una de las secuencias de microfotografías para cada composición en cada tratamiento empleado en el acondicionamiento de la muestra, para luego dar una visión en conjunto del proceso de formación y/o transformación del tipo de gradiente morfológico generado. Hay que aclarar que debido a las características morfológicas presentadas en los sistemas estudiados, el seguimiento cuantitativo requerido en estos casos se vio imposibilitado.

NOTA: A lo largo de este apartado cuando se nombre una distancia dentro de la sección de la probeta nos referiremos a una distancia medida a partir de la superficie de la probeta en contacto con la pared del molde, de esta forma cuando se diga " a 0,2 mm", nos estaremos refiriendo a la región ubicada, dentro de la sección de probeta, a 0,2 mm medidos desde la pared de la cavidad del molde.

5.3.1.- GRADIENTE MORFOLÓGICO. OBSERVACIONES DE LAS MUESTRAS ACONDICIONADAS SEGÚN EL MÉTODO B

Como ha sido explicado en el capítulo 4 apartado 4.4.1, este tratamiento consistió en una hidrólisis del PC superficial, con la finalidad de revelar la distribución de la fase dispersa en cada uno de los sistemas. A continuación se describirán cada una de las secuencias de microfotografías obtenidas en cada composición.

PC-5 (5 % en peso de ABS en el sistema):

Según se aprecia en la figura 5.3.4, existe una dispersión de dominios esféricos aislados agrupados en dos poblaciones de dimensiones diferentes: una minoritaria con un diámetro de partículas próximo a $0,4 \mu\text{m}$ y una mayoritaria con una dimensión media de aproximadamente $0,1 \mu\text{m}$.

Esta situación pareciera mantenerse a lo largo del ancho de la probeta tanto en el sentido perpendicular como paralelo al flujo de llenado de las cavidades del molde sentido en el que se puede intuir, a partir de 3 mm , una disposición preferencial de las partículas de mayor diámetro en el sentido del flujo. En las visiones perpendiculares al flujo se aprecia que justo en esta región (3 mm) pareciera haber un aumento en la proporción de dominios de $0,4 \mu\text{m}$.

PC-10 (10 % en peso de ABS):

Además del evidente aumento en el tamaño de los dominios dispersos, se puede apreciar ciertas diferencias, aunque leves, entre las visiones paralelas al flujo y las perpendiculares al flujo donde además de la disposición preferencial en el sentido del flujo de las partículas de mayor tamaño, se aprecia, con una frecuencia no muy alta, estructuras elongadas en el sentido, cuyo eje mayor se orienta al flujo (figura 5.3.5).

A partir de $0,2 \text{ mm}$ las vistas perpendiculares manifiestan la presencia de estructuras con arreglos en forma de estrellas junto con una disminución del tamaño de los dominios esféricos. En las visiones paralelas al flujo estas estructuras en forma de estrella presentaban un aspecto co-continuo, hasta llegar a por lo menos $0,1 \text{ mm}$, donde hay evidencias de formación de filamentos de diámetro inferior a $0,1 \mu\text{m}$ orientados en la dirección del flujo que parecieran interconectar los dominios de $0,4 \mu\text{m}$.

PC-15 (15 % en peso de ABS)

Entre 6 y 3 mm sigue presentándose una distribución de dominios de sección transversal aislados y esféricos, cuyas dimensiones llegan a superar $1 \mu\text{m}$. Las vistas paralelas muestran ciertos dominios elongados, orientados en la dirección del flujo (figura 5.3.6).

A partir de $0,1 \text{ mm}$, la situación varía drásticamente, observándose un aspecto co-continuo y estructuras en forma de estrella en la dirección perpendicular al flujo, y una alta orientación en la dirección del flujo, compuesto por filamentos cada vez más delgados que parecieran servir de puente entre partículas esféricas.

Un aspecto interesante es la variación del aspecto superficial de las muestras tras el ataque, como se puede observar en ambos sentidos de observación, pareciera que el efecto

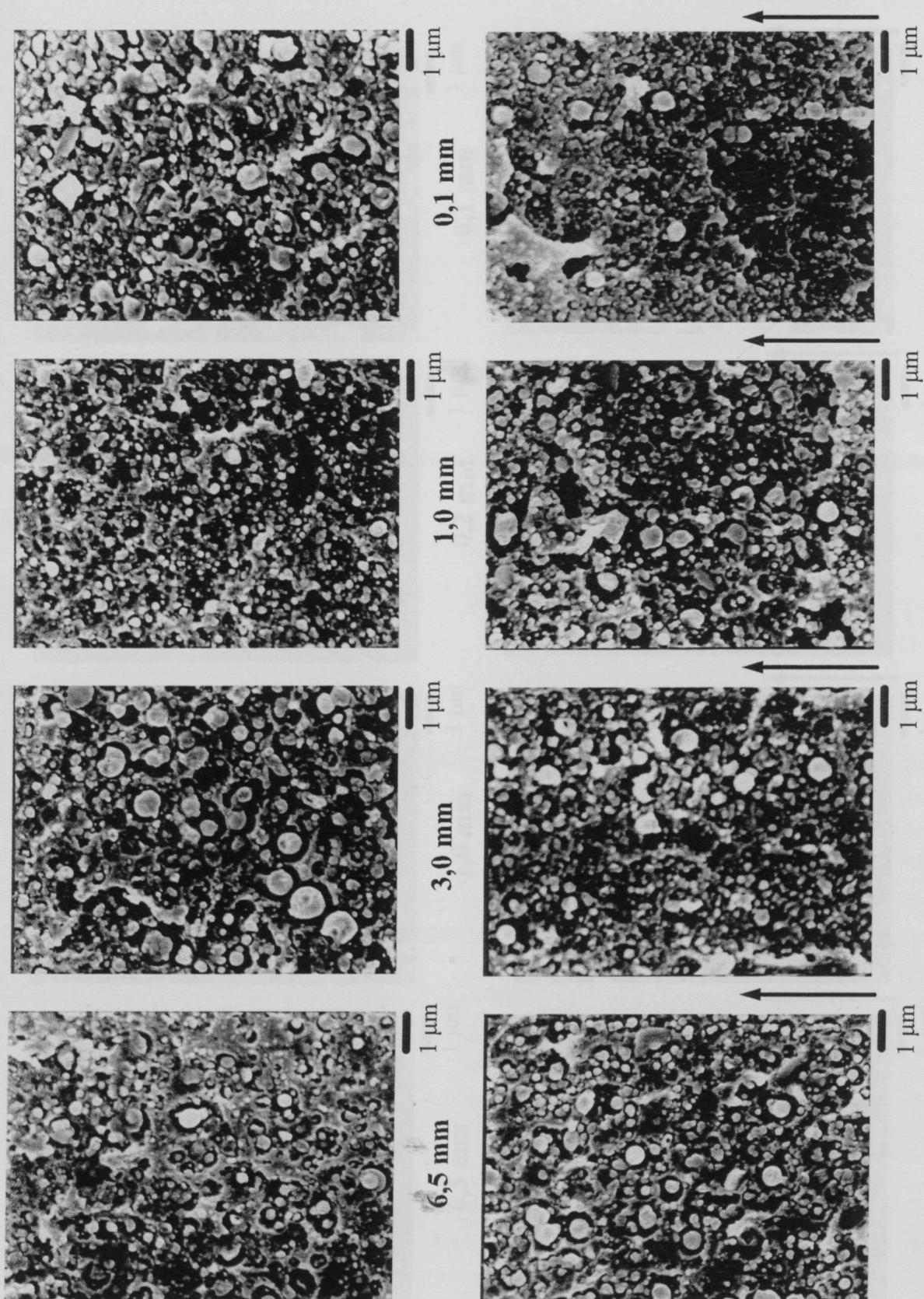


Figura 5.3.2.- Gradiente morfológico observado en la mezcla PC-5. Parte superior: vistas perpendiculares al flujo. Parte inferior vistas paralelas al sentido del flujo indicado por la flecha.

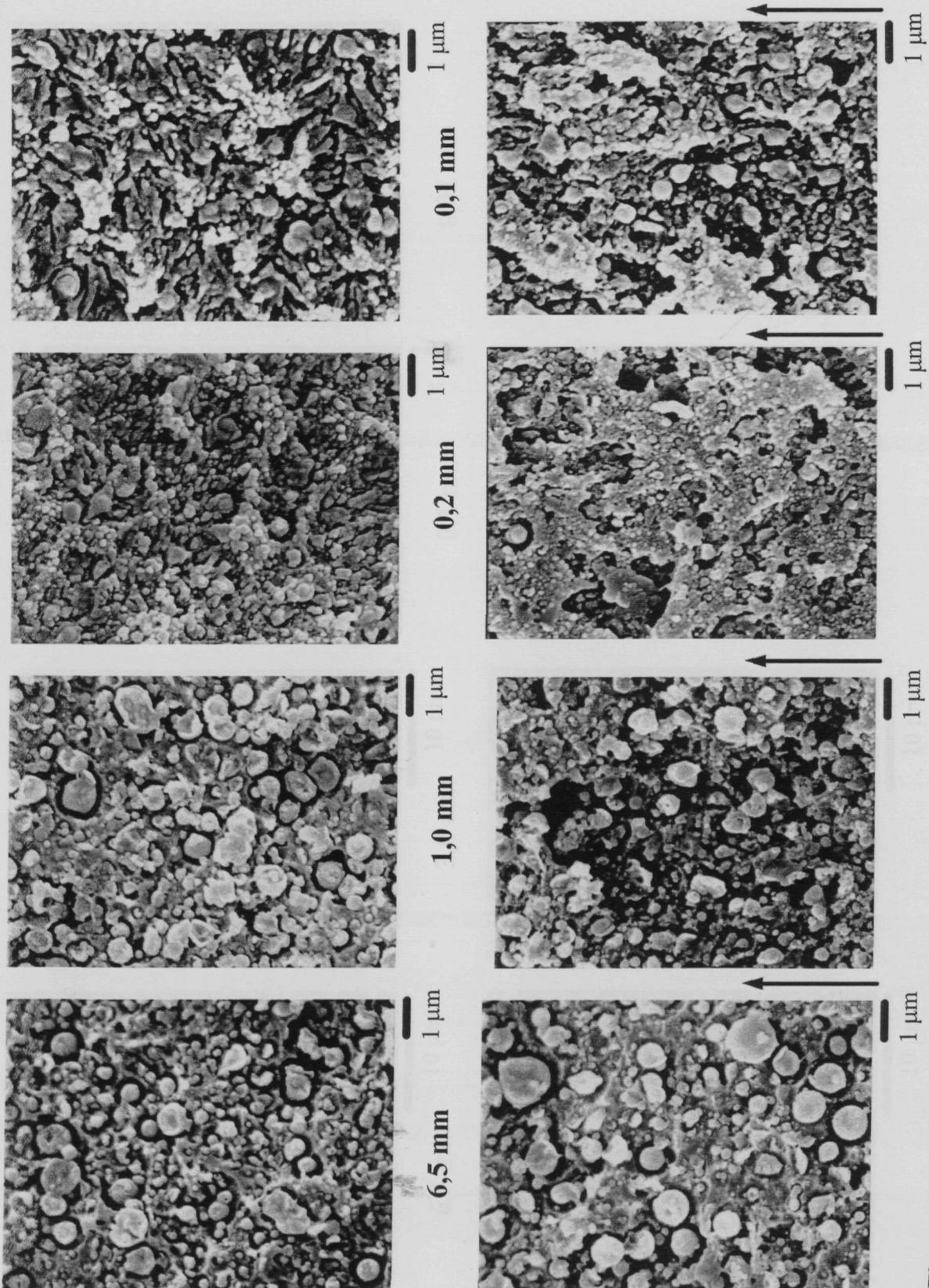


Figura 5.3.5.- Microfotografías SEM del gradiente morfológico observado en la mezcla PC-10. Parte superior: vistas perpendiculares al flujo. Parte inferior vistas paralelas al sentido del flujo indicado por la flecha.

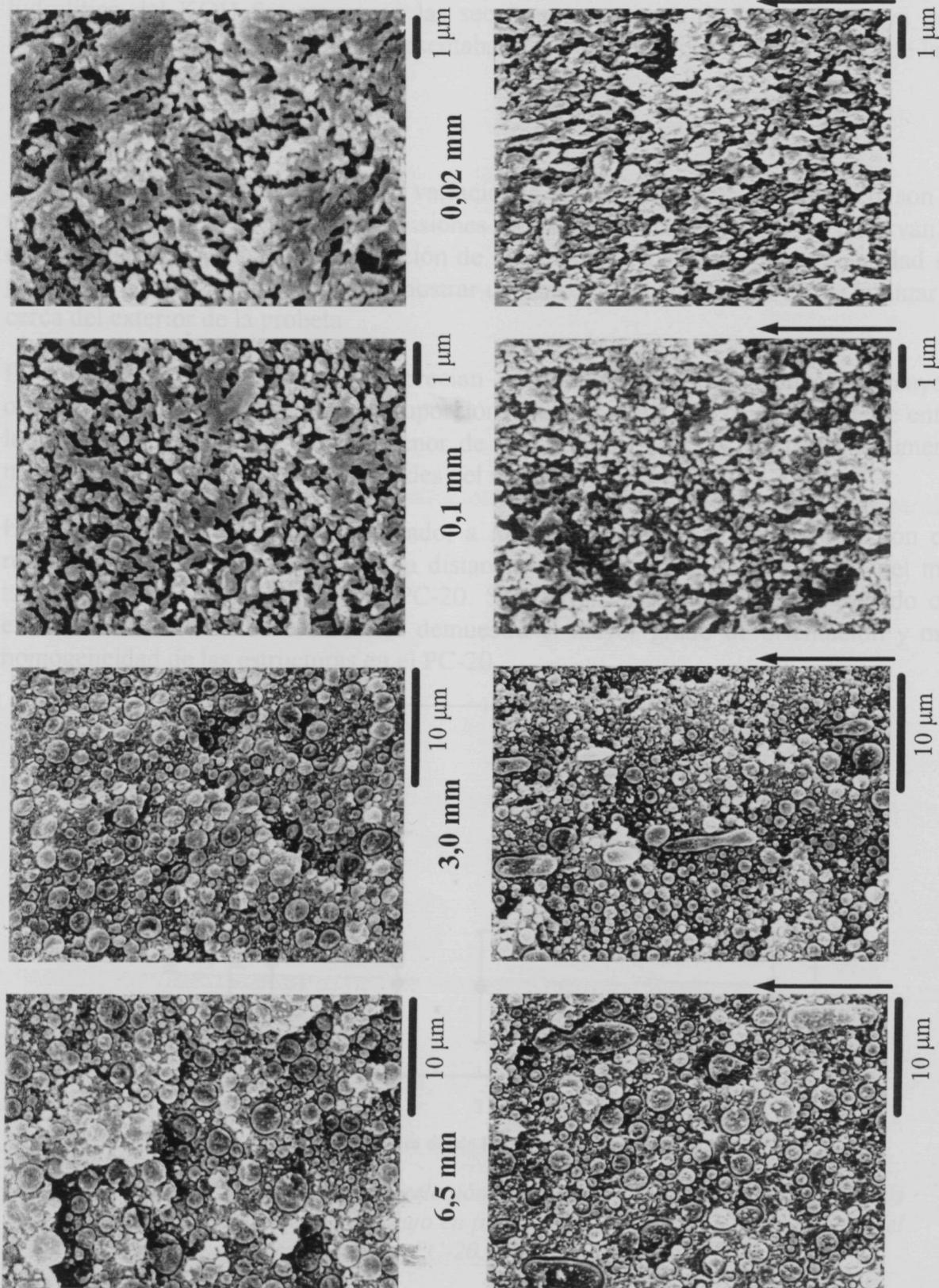


Figura 5.3.6.- Microfotografías SEM del gradiente morfológico observado en la mezcla PC-15. Parte superior vistas perpendiculares al flujo. Parte inferior vistas paralelas al sentido del flujo indicado por la flecha.

hidrolítico del KOH fue mayor en las secciones exteriores de las probetas ya que el aspecto general de estas regiones presentaba mayores evidencias de extracción de la fase susceptible al ataque (PC).

PC-20 (20 % en peso de ABS)

A partir de esta composición las variaciones en el gradiente morfológico son más marcadas (figura 5.3.7). En las visiones perpendiculares al flujo se observan una disminución en el tamaño de la sección de los dominios aislados cuya regularidad se va perdiendo a partir de 0,3 mm hasta mostrar un aspecto co-continuo en forma laminar muy cerca del exterior de la probeta.

En las vistas perpendiculares se aprecian estructuras elipsoidales cuyo eje mayor se orienta en el sentido del flujo. La proporción y la *Relación de aspecto* (cociente entre la longitud del eje mayor y del eje menor de la elipsoide) de estas estructuras aumenta a medida que nos acercamos a las paredes del molde.

En la figura 5.3.8 hemos representado, a manera de comparación, la variación de la relación de aspecto en función de la distancia desde la pared de la cavidad del molde tanto para el PC-15 como para el PC-20. Si bien el valor no puede ser tomado como exactos, la tendencia observada nos demuestra el mayor grado de orientación y mayor homogeneidad de las estructuras en el PC-20.

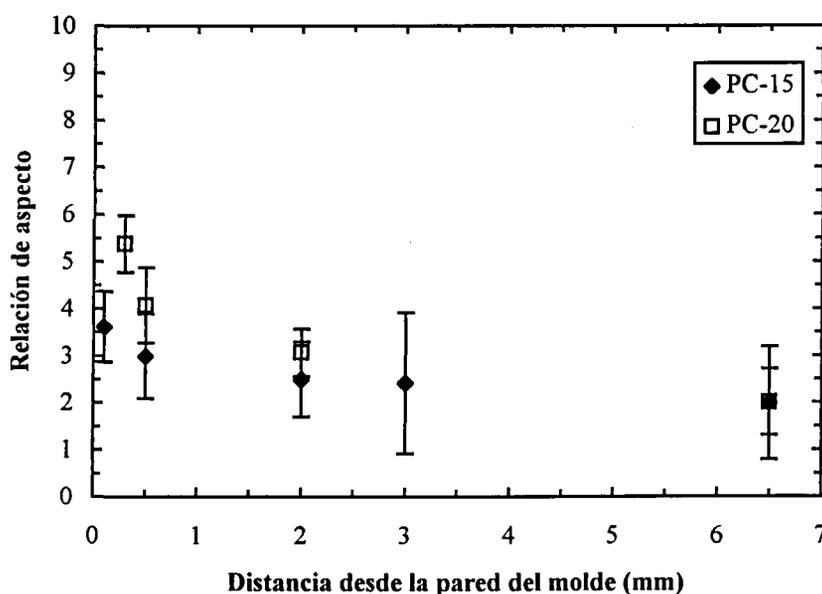


Figura 5.3.8.- Variación de la relación de aspecto de los dominios elongados orientados en la dirección del flujo en función de la distancia desde la pared del molde para los sistemas PC-15 y PC-20.

Al igual que en la composición anterior, el ataque sobre el PC pareciera ser más efectivo en las regiones superficiales, quizás como consecuencia de la menor proporción aparente de esta fase que hay en esta región.

PC-40 (40 % en peso de ABS)

Para esta composición las vistas perpendiculares difieren notablemente de las paralelas al flujo y las variaciones que en cada una de ellas se presentan en función de la sección transversal de la probeta son más marcadas (figura 5.3.9).

La zona central, en el sentido perpendicular al flujo, muestra dominios irregulares aislados, llegando a superar las 10 μm , contrastando con el aspecto co-continuo de sus respectivas vistas paralelas, donde es difícil discernir cual de ambas fases es la continua y cual la dispersa.

Para la asignación de cada fase nos hemos valido de dos hechos u observaciones complementarias entre sí. Por un lado a partir de las microfotografías TEM obtenidas en muestras de esta composición (figura 5.3.10) donde la región correspondiente a la fase ABS aparece en forma de dominios ligeramente contrastados, compuestos por partículas circulares totalmente teñidas, sobre un fondo blanco, asignado al PC dada su inactividad frente a la acción del OsO_4 .

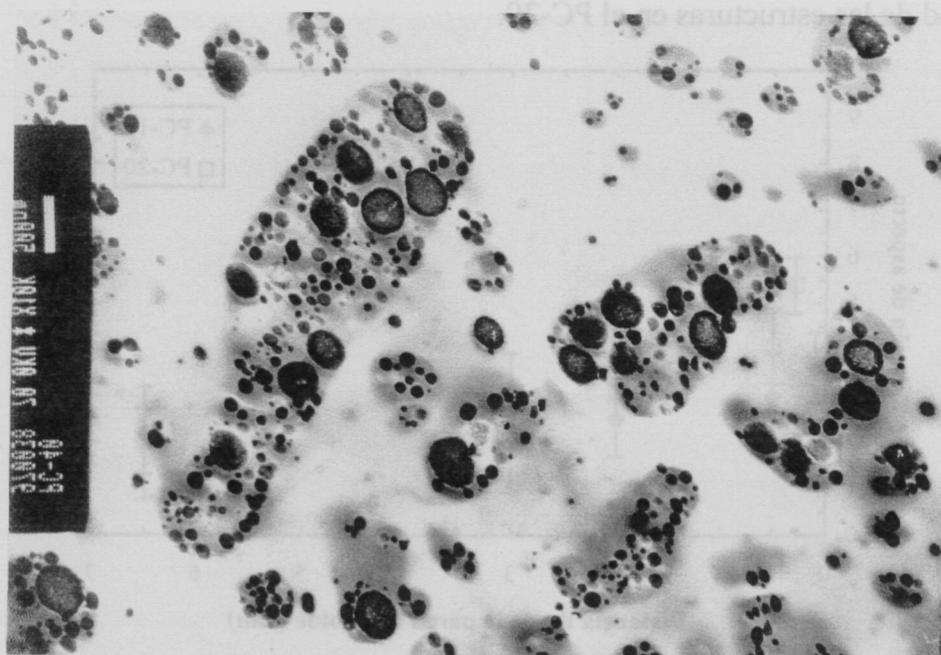


Figura 5.3.10.- Microfotografía TEM del PC-40. Barra de escala equivale a 500 nm.

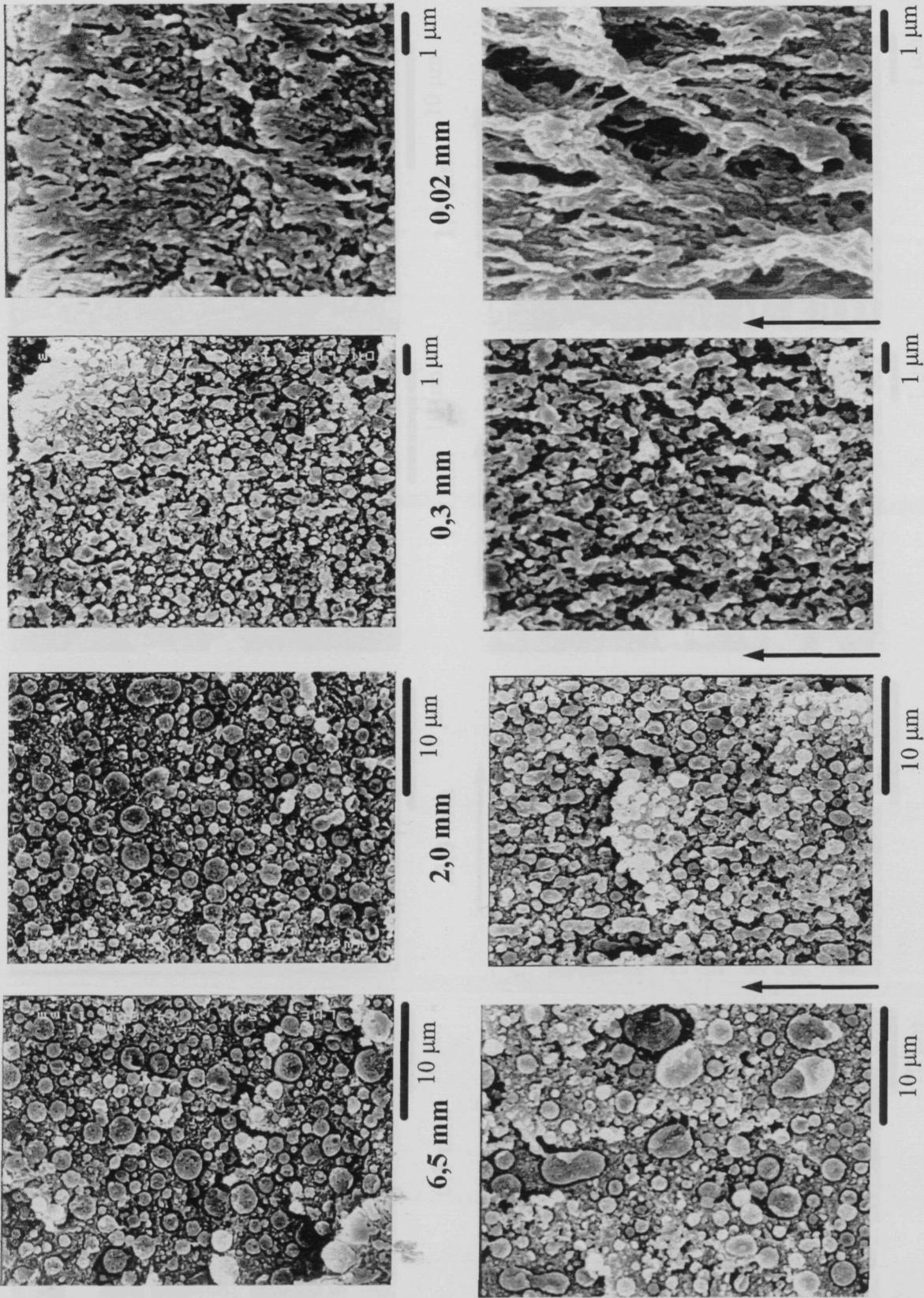


Figura 5.3.7.- Microfotografías SEM del gradiente morfológico observado en la mezcla PC-20. Parte superior vistas perpendiculares al flujo. Parte inferior vistas paralelas al sentido del flujo indicado por la flecha.

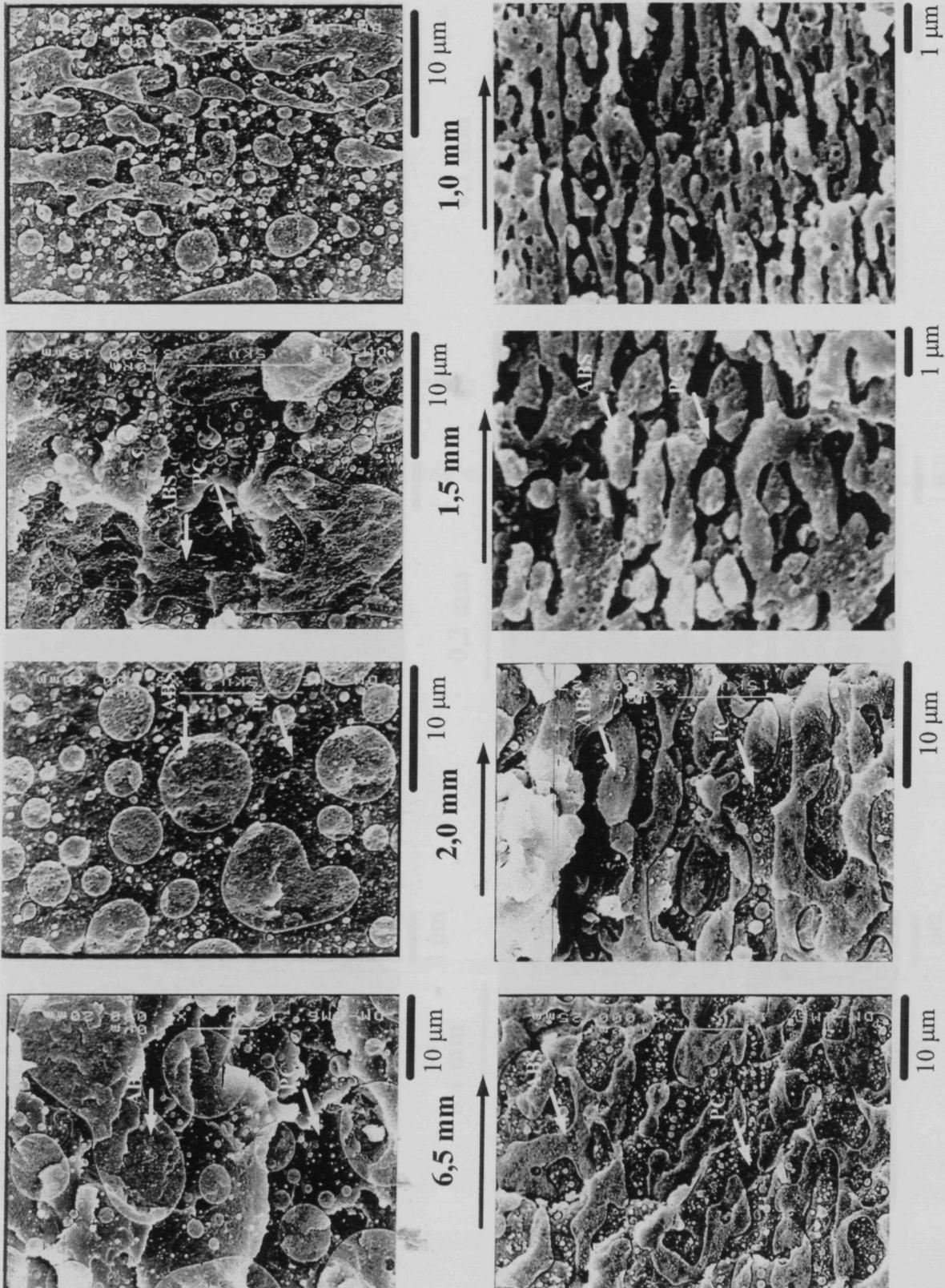


Figura 5.3.9.- Microfotografías SEM del gradiente morfológico observado en lamela PC-40. Parte superior: vistas perpendiculares al flujo. Parte inferior: vistas paralelas al sentido del flujo indicado por la flecha.

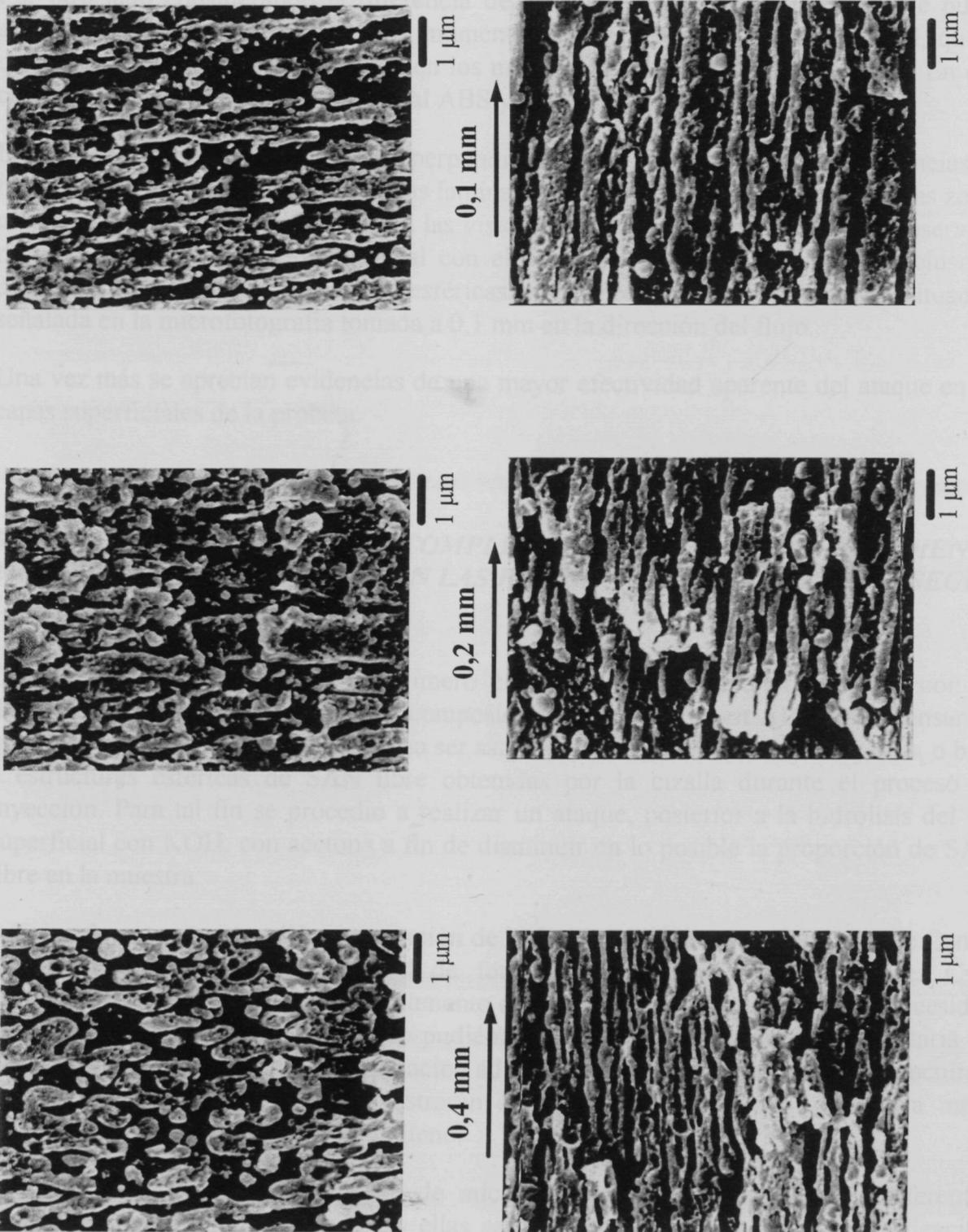


Figura 5.3.9.- (Continuación).