

# Dependencia con la Temperatura y la Amplitud de Deformación de la Fricción Interna del PMMA.

F. POVOLO\* \*\* y S.N. GOYANES\*

\* DTO DE FÍSICA, FAC. DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES, UNIV. DE BUENOS AIRES. PAB. I, CIUDAD UNIV. 1428 BUENOS AIRES

\*\* DTO DE MATERIALES, COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA. AV. DEL LIBERTADOR 8250, 1429 BUENOS AIRES.

Se presentan algunos resultados acerca de la dependencia con la amplitud de deformación que exhibe la fricción interna del PMMA cuando se la mide entre temperatura ambiente y 400 K, a una frecuencia del orden de los 50 kHz. Se muestra que los efectos no lineales se manifiestan independientemente del tratamiento termomecánico previo que se le realice a la muestra. En todos los casos, los datos son interpretados en términos de una dependencia del tipo seno hiperbólico, entre la tensión mecánica aplicada y la velocidad de deformación. Los volúmenes de activación resultaron ser dependientes de la temperatura y del tratamiento termodinámico previo realizado en la muestra.

Some results on the internal friction of PMMA measured between room temperature and 400 K, at a frequency of the order of 50 kHz are presented. Strain-amplitude dependence is observed. The non-linear effects are manifested independently from the thermomechanical treatment which the samples were subjected. In all cases, the data are interpreted in term of an hiperbolic sine stress dependence of the strain rate. The activation volumes were found to depend on temperature and, from the previous thermomechanical treatment given to the specimens .

## Introducción

Recientemente<sup>1</sup> hemos mostrado que, para temperaturas mayores que 365 K, la fricción interna del Polimetacrilato de Metilo, depende de la amplitud de la deformación aplicada a la muestra en el ensayo, para deformaciones del orden de  $10^{-5}$ . Observamos que, para cada temperatura, existe una deformación a partir de la cual las propiedades mecánicas dinámicas comienzan a depender de la amplitud de la deformación que sufre la muestra. A dicha deformación la denominamos deformación crítica  $\epsilon_c$  y la vinculamos físicamente a la existencia de una tensión interna  $\sigma_i$  en el material, a partir de la relación  $\sigma_i = E \epsilon_c$  donde E es el módulo de Young de almacenamiento del material. En su momento propusimos para explicar dicho comportamiento no lineal que, la tensión mecánica aplicada,  $\sigma_o$ , o lo que es lo mismo, la deformación mecánica que sufre el material,  $\epsilon_o$ , ( $\sigma_o = E \epsilon_o$ ) se relaciona con la velocidad de deformación,  $\dot{\epsilon}$ ,

según la ecuación de Ree-Eyring<sup>1</sup>, o sea

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_o \text{Exp}(-H/kT) \text{Sinh}(B(\epsilon_o - \epsilon_c)) \quad (1)$$

Utilizando la ec.(1) la fricción interna,  $\delta_h$ , resulta:

$$\delta_h = (A/\epsilon_o) [I_1(B\epsilon_o) - I_1(B\epsilon_c)] \quad (2)$$

donde  $I_1$  es la forma integral de la función de Bessel modificada de primer orden y  $\dot{\epsilon}_o$  es el factor pre-exponencial de la velocidad de deformación.

Los parámetros que resultan del ajuste de la ec.(2) a los datos experimentales son:

$$A = (2\dot{\epsilon}_o/w) \exp(-H/kT) \cosh(B\epsilon_c) \quad (3)$$

$$B = (vE / 2kT) \quad (4)$$

donde  $v$  es el volumen de activación,  $w = 2\pi f$  con  $f$ , la frecuencia de excitación,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

En el presente trabajo se mostrará que independientemente del tratamiento termomecánico previo que se le realice a la muestra, la fricción interna del PMMA depende de la amplitud de la deformación aplicada aún a temperatura ambiente. La dependencia de  $\delta_h$  aumentan con la temperatura en todos los casos y los parámetros obtenidos de los ajustes, dependen del tratamiento termodinámico previo.

TABLA I: TRATAMIENTOS TERMODINÁMICOS .

Denominación	Tratamiento termomecánico
como recibida (a)	-----
recocida (b)	(a) + recocido a 140°C, 2 hs, enfriada en horno
Traccionada (c)	(a) + tracción a 3% deformación plástica

### Procedimiento experimental

La fricción interna se midió haciendo vibrar longitudinalmente a las muestras mediante una técnica descrita en detalle en la referencia 1. Esta se basa en el oscilador de Marx de tres componentes, la muestra se pega, con un adhesivo instantáneo, a un oscilador de tres componentes formado por dos cristales piezoeléctricos de cuarzo, oscilador y detector, y una barra de sílice fundido usada como barra de transmisión. El sistema vibra a una frecuencia de 50 kHz y permite medir a la fricción interna como una función de la temperatura y de la amplitud de deformación. La temperaturas se varió entre la ambiente y 410 K y la amplitud de deformación entre  $10^{-7}$  y  $10^{-4}$ .

El material de estudio fue Polimetacrilato de Metilo, con un peso molecular promedio en peso,  $M_w = 3.732.966$  g/mol, y un peso molecular promedio en número de  $M_n = 2.405.521$  g/mol. Los tratamientos termomecánicos realizados se indican en la Tabla I.

### Resultados y Discusión.

En un trabajo previo<sup>1</sup> mostramos que la fricción interna,  $\delta$ , consta de una parte independiente de la amplitud de deformación,  $\delta_i$ , es decir constante con la misma, y una parte dependiente,  $\delta_h$ , o sea:

$$\delta = \delta_i + \delta_h \quad (5)$$

La figura 1, muestra la variación de  $\delta_h$  con la amplitud de deformación del PMMA en su estado "como recibido" para temperaturas menores a 365 K. Se observó que la dependencia aumenta con la temperatura. El tipo de dependencia es similar al que se encontró, para el mismo material, a temperaturas mayores a los 365 K<sup>1</sup>. La línea indica el ajuste de los datos por lo ec.(2).

La variación de  $\delta$  con la amplitud de deformación para las muestras (b) y (c) es similar a la mostrada en la figura 1.

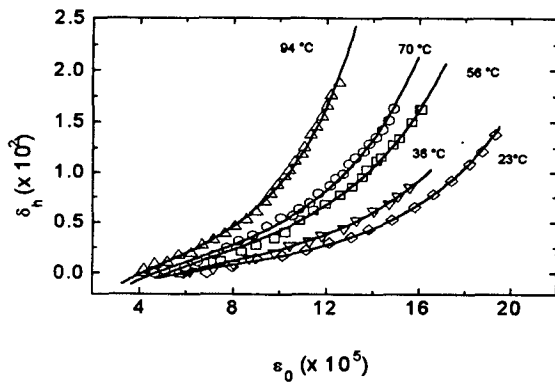


Figura 1: Fricción interna dependiente de la amplitud de deformación en función de la amplitud de deformación para la muestra (a) para temperaturas menores a 365 K.

La figura 2 muestra la influencia del tratamiento termomecánico en la variación de  $\epsilon_c$  con la temperatura. Cabe recordar que  $\epsilon_c$  se obtiene directamente de los datos como la deformación a partir de la cual  $\delta$  deja de ser una constante.

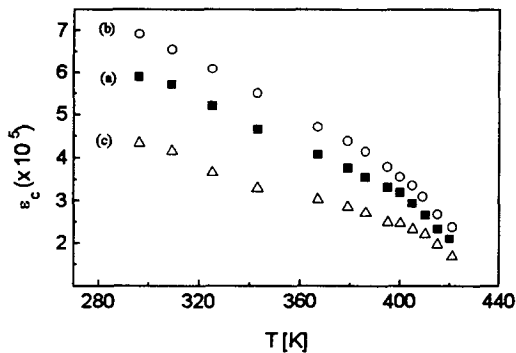


Figura 2: Influencia del tratamiento termomecánico en la variación de la deformación crítica con la temperatura.

Del ajuste de los datos experimentales por la ec.(2) se obtienen, para cada temperatura los valores de los parámetros de las ecs. (3) y (4). La figura 3 muestra una comparación entre los valores que toma el volumen de activación, a cada temperatura, para las muestras (a), (b) y (c).

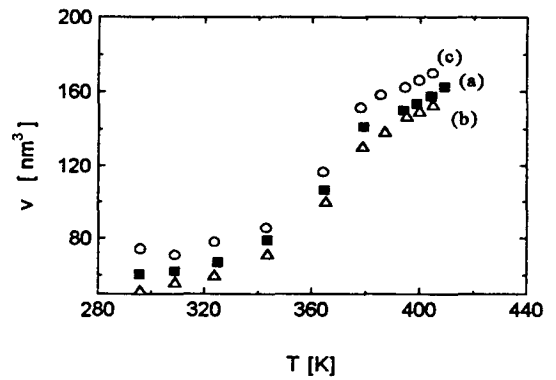


Figura 3: Variación del volumen de activación con la temperatura para los diferentes tipos de tratamientos termomecánicos.

El parámetro A, ec.(3) puede dar información acerca de la energía de activación involucrada en el proceso. Conocida la dependencia de  $\epsilon_c$  con la temperatura, y suponiendo que el factor pre-exponencial de la velocidad de deformación no depende de la temperatura, el gráfico de  $\ln(A \text{ fs}/\cosh(b \epsilon_c))$  vs  $1/T$ , debería ser una recta cuya pendiente es la energía de activación. La figura 4 muestra la variación del  $\ln(\dot{\epsilon}_0) - H/kT$  con el inverso de la temperatura para todas las muestras estudiadas.

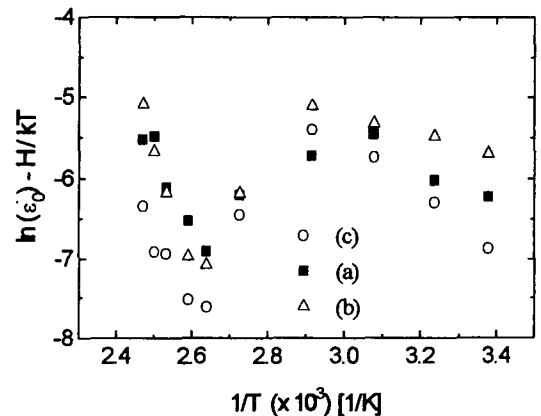


Figura 4: dependencia con el inverso de la temperatura del término  $\ln(\dot{\epsilon}_0) - H/kT$

Los resultados mostrados en la fig.4, pueden interpretarse en tres formas diferentes, 1) existen dos energías diferentes, una para  $T < 340$  K y otra para  $T > 365$  K, asociadas con los mecanismos que producen los efectos no

lineales, 2) existe una única energía de activación y el factor pre-exponencial depende de la temperatura y 3) son ciertos los puntos 1) y 2). A los fines de este trabajo nos limitaremos al plantear esta disyuntiva, mostrando que cualquiera que sea la opción el resultado es afectado por el tratamiento termomecánico realizado en la muestra.

Es interesante notar que en la muestra en que se realizó el recocido, la fricción interna comienza a depender de la amplitud de la deformación aplicada a deformaciones mayores que en la "como recibida", en cambio, la deformación plástica produce un efecto inverso. Vale la pena notar que lo mismo sucede con los valores que toma el volumen de activación. Estos últimos son mayores que los reportados usualmente en la literatura de polímeros rígidos<sup>2-4</sup> los cuales son del orden de  $1 \text{ nm}^3$ . Estos valores, fueron obtenidos con tensiones mecánicas mucho mayores que las aquí empleadas. Pink<sup>3</sup> muestra, en PVC, que el valor del volumen de activación decrece rápidamente con el aumento de la tensión aplicada para tensiones entre 20 y 120 MPa. En nuestro caso la mayor tensión aplicada es del orden de 0.25 MPa a temperatura ambiente, la cual es mucho menor que la empleada usualmente en otras técnicas.

## Conclusiones

En este trabajo se muestra que la fricción interna depende de la amplitud de deformación aún a temperatura ambiente. Este resultado no es consecuencia del método de fabricación del material ya que los efectos no lineales se obtienen independientemente del tratamiento termomecánico previo que se le halla realizado a las muestras. Dicho tratamiento modifica el valor de la deformación a partir de la cual la fricción interna se aparta de un valor constante. Si bien la forma funcional que toma la variación de  $\delta$  con la amplitud de deformación es la dada por la ec.(2), en todos los casos, la curvatura depende del tratamiento termomecánico previo. Una medida de dicha curvatura, es el valor que toma el volumen de activación. Finalmente cabe

mencionar que los resultados no permiten la obtención de una energía de activación sin la realización de alguna hipótesis previa.

## Agradecimientos.

Este trabajo fue parcialmente solventado por la Universidad de Buenos Aires, el Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y el Proyecto Multinacional de Tecnología de Materiales OEA-CNEA.

## Referencias.

- 1- Povolo, F and Goyanes, S.N. *Polymer j.*, 26 (9), 1054 - 1062, (1994).
- 2- Escaig, B., *Poly.Eng.Sci.*, 24, 737 - 748, (1984)
- 3- Pink, E., *Mater. Sci. Eng.*, 22, 85 - 91, (1976).
- 4- Argon, A.S. and Bessonov, M.I., *Phil. Mag.*, 35 (4), 917 - 933, (1977)