

ANALISIS DE LA FRICCION INTERNA DEPENDIENTE DE LA AMPLITUD DE DEFORMACION EN PMMA

F. Povo

*Departamento de Ciencias Naturales, Comisión Nacional de Energía Atómica,
Av. Libertador 8250, 1429, Buenos Aires.*

S. N. Goyanes

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Buenos Aires
Ciudad Universitaria Pabellón 7, 1428 Buenos Aires*

En trabajos anteriores se ha mostrado, experimentalmente que en PMMA para temperaturas entre 280 K y 400 K y deformaciones entre 10^{-5} y 10^{-6} , la fricción interna depende de la amplitud de deformación aplicada. En este trabajo se propone una relación no lineal entre tensión y deformación para describir este comportamiento. Se obtiene una expresión teórica de la fricción interna como función de la amplitud de deformación aplicada, la que permite mostrar que el formalismo propuesto describe muy bien el comportamiento de los datos experimentales.

I. INTRODUCCION

El comportamiento mecánico dinámico de materiales poliméricos, a pequeñas deformaciones fue estudiado hasta el momento, en términos de la viscoelasticidad lineal, restringiéndose el estudio de la viscosidad no lineal a grandes deformaciones.

Wanaka y Miller¹ observan, en compuestos elastoméricos, dependencia de las propiedades dinámicas con la amplitud de deformación para amplitudes superiores a 10^{-3} .

En un trabajo anterior², se ha mostrado, experimentalmente, que en PMMA para temperaturas entre 280K y 400K y deformaciones tan pequeñas como 10^{-5} , las propiedades mecánicas dinámicas dependen de la amplitud de la deformación aplicada.

En este trabajo se propone una relación no lineal entre la tensión y deformación para describir este comportamiento. Se asume que un dado elemento estructural contribuye a la deformación macroscópica saltando sobre una barrera de potencial, la energía necesaria para la transición es suministrada no solo por la activación térmica sino también, por la tensión externa aplicada.

II. ANALISIS DE LOS DATOS

Los datos publicados en la Ref. 2 muestran que la dependencia con la amplitud de deformación es, sobre todo a temperaturas menores a los 350K, mucho menor que la dependencia con la temperatura; por lo tanto, se dividió a las propiedades mecánicas dinámicas en dos partes: una dependiente de la amplitud de deformación y otra dependiente. Se limitó el estudio a la fricción interna,

siendo el resto de las propiedades mecánicas dinámicas, completamente equivalente.

Entonces:

$$\delta_s = \delta_I + \delta_H \quad (1)$$

siendo δ_I la parte independiente de la amplitud y δ_H la dependiente.

Debido a que la fricción interna fue medida con una técnica resonante, la deformación aplicada a la muestra no es homogénea y, ya que todos los modelos teóricos asumen que dicha deformación es homogénea, se realizó una corrección por inhomogeneidad de acuerdo a la ecuación:

$$\delta_s = \frac{4}{\pi \epsilon_0^2} \int_0^{\epsilon_0} \frac{\delta_s(\epsilon) \epsilon^2}{(\epsilon_0^2 - \epsilon^2)^{1/2}} d\epsilon \quad (2)$$

donde $\delta_s(\epsilon)$ es la fricción interna medida a una deformación ϵ y $\delta_s(\epsilon_0)$ es su valor intrínseco a una deformación homogénea ϵ_0 . La Fig. 1 muestra el efecto de la corrección por inhomogeneidad en deformación.

II. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Para el ajuste de los datos experimentales por el modelo teórico se utilizó la fricción interna intrínseca.

El modelo que se propone es el de Ree - Eyring, en el cual se relacionan la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}$ con la tensión aplicada σ , según la ecuación:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^* \exp\left(\frac{-\Delta H}{KT}\right) \sinh\left(\frac{\bar{\sigma}V}{2KT}\right) \quad (3)$$

donde ΔH y V son la entalpía de activación y el volumen de activación respectivamente, $\dot{\epsilon}^*$ es el factor pre-exponencial, K y T son la constante de Boltzmann y la temperatura absoluta y $\bar{\sigma} = \sigma - \sigma_c$ donde $\sigma_c = E'_l \epsilon_c$ con E'_l el módulo de Young independiente de la amplitud de deformación y ϵ_c la deformación crítica (deformación a partir de la cual comienza la dependencia con la deformación).

A temperatura constante la ec. (3) se puede escribir como:

$$\dot{\epsilon} = A_1 \sinh(B_1 \bar{\sigma}) \quad (4)$$

con

$$A_1 = \dot{\epsilon}^* \exp\left(\frac{-\Delta H}{KT}\right) \quad (5)$$

y

$$B_1 = \frac{V}{2KT} \quad (6)$$

Entonces, para un esfuerzo sinusoidal de amplitud $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$, la fricción interna dependiente de la amplitud de deformación, δ_{Hc} , está dada por:

$$\delta_{Hc} = \frac{E'_l}{\sigma_0^2} \int_0^{2\pi} \sigma \dot{\epsilon} dt \quad (7)$$

Resolviendo la integral se obtiene:

$$\delta_{Hc} = \left(\frac{A_2}{\sigma_0}\right) [I_1(B_1 \sigma_0) - I_1(B_1 \sigma_c)] \quad (8)$$

donde:

$$A_2 = 2 A_1 E'_l \frac{\cosh(B_1 \sigma_c)}{\omega} \quad (9)$$

I_1 es la forma integral de la función de Bessel modificada de primer orden.

Si se asume que, el módulo de Young de almacenamiento cambia sólo suavemente con la

amplitud de deformación, puede reescribirse a la ec. (8) en términos de amplitud de deformación como:

$$\epsilon_0 \delta_{Hc} = A [I_1(a \epsilon_0) - I_1(a \epsilon_c)] \quad (10)$$

donde

$$A = 2 \dot{\epsilon}^* \frac{\exp\left(\frac{-\Delta H}{KT}\right)}{\omega} \cosh(a \epsilon_c) \quad (11)$$

$$a = \frac{VE'_l}{KT} \quad (12)$$

La fricción interna intrínseca fue ajustada por la ec. (10). La calidad del ajuste puede verse en la Fig. 2. Del ajuste de esta ecuación a los datos experimentales se obtuvieron, para cada temperatura, los valores de A y a , por lo tanto, utilizando los valores de E'_l y ϵ_c de Ref. 2, se obtuvo para la energía de activación:

$$\Delta H = 102 \text{ KJ/mol} \quad (13)$$

y

$$\dot{\epsilon}^* = 9.8 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \quad (14)$$

y se encontró que el volumen de activación depende de la temperatura como muestra la Fig. 3.

De acuerdo a Bauwens - Crowet³, el pico de fricción interna para la transición β a frecuencias del orden de 0.5 Hz, ocurre a 288 K. Si se asume que este pico está descrito por un solo tiempo de relajación, con una energía de activación dada por la ec (13), el pico ocurriría a 402 K para una frecuencia de 50 KHz. Esto permitiría decir que, a 50 KHz, la transición β ocurre muy cerca de la transición α . Cabe mencionar que Bauwens - Crowet³ determinaron un valor de $\Delta H = 107$ KJ/mol para el proceso β .

El volumen de activación medido varía entre 300 nm^3 y 1300 nm^3 . Esos valores son mucho más grandes que los comúnmente publicados para polímeros vítreos, los que son del orden de 1 nm^3 . Sin embargo esos volúmenes de activación son obtenidos a esfuerzos mucho más altos, en experimentos de tracción o de tracción o de relajación de tensiones. Pink⁴, por ejemplo, mostró que el volu-

men de activación para PVC decrece cuando aumenta la tensión aplicada, para tensiones entre 20 y 120 MPa.

En nuestro caso la máxima tensión utilizada es del orden de 25×10^{-2} MPa, a temperatura ambiente, la que es mucho más baja que la utilizada en otras técnicas. Por ejemplo la mínima tensión de fluencia, a medida a temperatura ambiente por Bauwens - Crowet³ en PMMA fue del orden de 80 MPa. Entonces, el trabajo de activación en nuestro caso es del orden de $\sigma V = 25 \times 10^{-2} \times 300 = 75$ MPa nm^3 y, para los datos de Bauwens - Crowet es de $\sigma V = 88 \times 0.38 = 33$ MPa nm^3 . Por lo tanto, el trabajo de activación es similar en ambos casos.

Si se asume que cada monómero tiene una dimensión volumétrica del orden de 1 nm^3 , un volumen de activación del orden de 1000 nm^3 implica que aproximadamente 10 monómeros están involucrados en el proceso de deformación. Esto parece indicar que son más las unidades involucradas en la deformación a bajas tensiones que a altas.

Un punto interesante surge del análisis de la dependencia con la temperatura del volumen de activación, Fig. 3. Esta dependencia puede ser muy bien descrita por la ecuación:

$$V = 221 + \frac{3980}{(404 - T)} nm^3 \quad (15)$$

indicando que la dependencia con la temperatura de V podría estar relacionada con la temperatura de transición vítrea de PMMA determinada por métodos dilatométricos es del orden de 378 K, varía entre 266 y 399 K de acuerdo a Van Krevelen⁵, y es del orden de 388 K de acuerdo a Ferry⁶. De acuerdo a la ecuación de Williams-Landel-Ferry, la temperatura de la transición α o transición vítrea, a una frecuencia de 50 KHz, está dada por:

$$T_g = 388 + \frac{C_2 \log f}{(C_1 - \log f)} \quad (16)$$

con $f = 50$ KHz, $C_1 = 32.2$ y $C_2 = 80$ K, se obtiene:

$$T_g = 403 K \quad (17)$$

Esta temperatura es muy parecida a la temperatura crítica de 404 K en la ec.(15). De todos modos, el análisis de la dependencia con la tempe-

ratura de V debe ser tomado con precaución debido de lo angosto del rango de temperaturas estudiado.

Finalmente, cabe mencionar que, la dependencia encontrada del volumen de activación con la temperatura, parece estar avalada por el trabajo de Cavrot et al⁷. Ellos encontraron un volumen de activación, también, dependiente de la temperatura para la deformación activada termicamente de Poliestirene vítreo. Trabajando con sus datos se encuentra que V se incrementa muy rápidamente por arriba de los 300 K y que, a su dependencia con la temperatura se la puede describir por la ecuación:

$$V = 0.33 + \frac{27.2}{(385 - T)} nm^3 \quad (18)$$

Ecuación muy similar a la utilizada en PMMA, ya que, la temperatura crítica de 385 K es muy parecida a la temperatura de transición vítrea del Poliestirene la cual, de acuerdo a Van Krevelen⁵ varía entre 353 y 373 K.

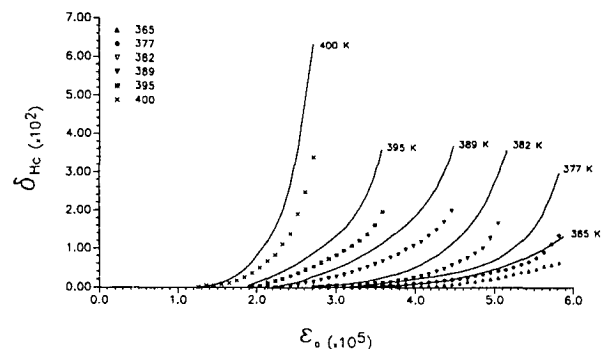


Fig. 1: Corrección por inhomogeneidad en deformación.

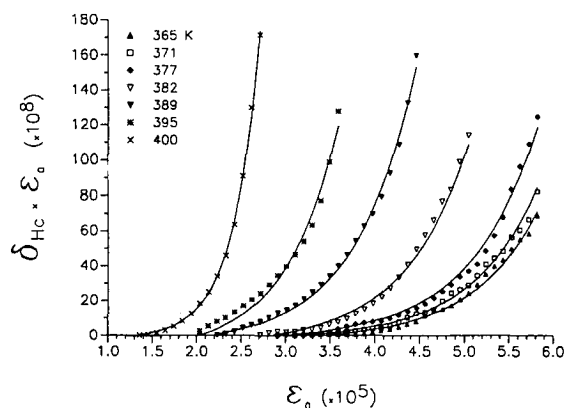


Fig. 2: Ajuste de la fricción interna por la ec. 10.

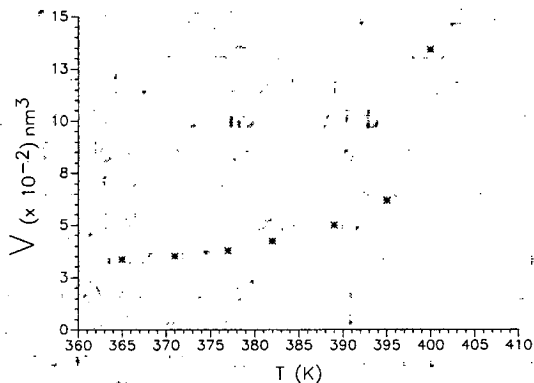


Fig. 3: Dependencia del volumen de activación con la temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente solventado por el Proyecto de Materiales Avanzados de la UBA, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Fundación Antorchas y el Proyecto Multinacional de Tecnología de Materiales OEA-CNEA.

REFERENCIAS

1. G.E. Warnaka y H. T. Miller, *Rubber Chem. Technol.* **39**, 1422, (1966).
2. F. Povo, A. Marzocca y S.N. Goyanes, Reunión Anual de la Sociedad Argentina de Metales (SAM) 1992.
3. C. Bauwens - Crowet, *J. Mater. Sci* **8**, 968 (1973).
4. E. Pink, *Mater. Sci. Eng.* **22**, 85, (1976).
5. D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers* (Isevier, Amsterdam, 1980) p: 578.
6. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers* (John Wiley, New York, 1980) Capítulo 12.
7. J.P. Cavrot, J. Haussy, J.M. Lefebvre y B. Escaig, *Mater. Sci. Eng.* **36**, 95 (1978).