

Comportamiento mecánico del polimetilmetacrilato sometido a envejecimiento artificial mediante cámara xenotest

X. Colom*, F. Nogués*, J. Valldeperas**, F. Carrillo* y A. Gordillo***

Resumen En el presente trabajo de investigación se ha estudiado el comportamiento mecánico del polimetilmetacrilato sometido a envejecimiento en cámara "xenotest". El Xenotest es un aparato formado por una lámpara de arco de xenón que irradia en el intervalo 700-300 nm, simulando, adecuadamente, las condiciones de exposición a la luz solar. El estudio se centra en la caracterización de las propiedades mecánicas (módulo de Young, resistencia máxima a la tracción, deformación en el punto de rotura y tenacidad) de las muestras de PMMA sometidas a las condiciones de envejecimiento durante períodos de tiempo variables (hasta 1.560 h *xenotest* que corresponden a una iluminación solar a la intemperie de 750 días). La evolución de las distintas propiedades mecánicas caracteriza el proceso de envejecimiento/degradación del PMMA.

Palabras clave PMMA. Xenotest. Propiedades mecánicas.

Mechanical behavior of PMMA due to artificial aging by means of a xenon-test chamber

Abstract In this investigation, the mechanical behavior of poly(methylmethacrylate) due to aging in Xenon test chamber, using a xenon-arch lamp as a light radiation to simulate natural sun light has been studied. This work studies the mechanical properties (elongation at break, Young's modulus, tensile strength and toughness) of PMMA samples exposed to different aging conditions (until 1560 h *xenotest* that correspond to 750 days exposure at natural light). The evolution of different mechanical properties characterizes the PMMA's process of degradation.

Keywords PMMA. Xenotest. Mechanical properties.

1. INTRODUCCIÓN

La degradación y envejecimiento de los materiales poliméricos son fenómenos y procesos que, provocados por la acción de factores externos tales como el calor, la radiación, la humedad, el oxígeno, el ozono y los microorganismos conducen al deterioro de la estructura macromolecular del polímero, manifestándose principalmente en los siguientes aspectos: disminución del peso molecular, cambios químicos y cambios morfológicos^[1 y 2].

Dado que estos procesos degradativos limitan el tiempo de vida útil de los polímeros, su presencia es considerada como un fenómeno indeseable que debe estudiarse y evitarse en la medida de lo posible.

La importancia de este fenómeno en polímeros con aplicaciones muy dirigidas al sector de la auto-

moción, como es el caso del polimetilmetacrilato, comporta que estos procesos de degradación sean considerados como prioritarios en el campo de la investigación, tanto a nivel fundamental como industrial.

A pesar de los numerosos trabajos de investigación publicados sobre degradación fotoquímica de polímeros "comodities", no se han encontrado demasiadas referencias para el caso del PMMA. La mayor parte de reseñas hacen referencia a degradaciones agresivas, donde el PMMA se ve sometido a fuentes de radiación electromagnética de altas energías^[2-8]. Cabe mencionar que la degradación fotoquímica del PMMA se debe, básicamente, a la presencia de grupos cromóforos originados durante el proceso de transformación.

(*) Departament d'Enginyeria Química, Campus de Terrassa (UPC) Terrassa, Barcelona (España).

(**) INTEXTER, Campus de Terrassa (UPC) Terrassa, Barcelona (España).

(***) Departament de Ciència de Materials i Enginyerig Metalúrgica Campus de Terrassa (UPC) Terrassa, Barcelona (España).

2. METODOLOGIA

El polímero utilizado ha sido el polimetilmetacrilato plexiglas 8N de Röhm GmbH con las siguientes características técnicas: índice de fluidez volumétrico a 230 °C y 3,8 kg de 3 ml/10 min y una densidad de 1,19 g/cm³ y una Tg (10 °C/min) de 117 °C.

Las probetas se han preparado en forma de halterio mediante la inyección de PMMA fundido en un molde, según norma ASTM D-638 (Type V). La máquina de inyección es la Margarit U-40/50 con la que se inyectó según las siguientes condiciones: temperatura de boquilla=250 °C; temperatura del 1^{er} cilindro=210 °C, temperatura del 2^o cilindro=100 °C, presión hidráulica de inyección de 50 kg/cm², contrapresión de 20 kg/cm², con un tiempo total de ciclo de inyección de 32 s.

El envejecimiento de las probetas ha tenido lugar en una cámara de envejecimiento artificial Xenotest, utilizando una lámpara de xenón para simular la radiación solar, siendo capaz de reproducir otros fenómenos naturales. Las probetas ensayadas se han sometido a distintos tiempos de exposición, que van desde 0 hasta 1.570 h.

La caracterización de los parámetros mecánicos se ha realizado siguiendo la norma ASTM-D-638 Type V, utilizando la máquina Universal ADHAMEL LHOMARGY DY-34 dotada con un extensómetro tipo láser - class B-2 Extensómetro de Hounsfield 500 L. La velocidad de ensayo ha sido de 100 mm/min bajo condiciones de humedad y temperatura de 50 % y 23 °C, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 1, 2, 3 y 4 se muestran las gráficas correspondientes a la resistencia máxima a la tracción, deformación a rotura, módulo de Young y energía de deformación a rotura o tenacidad, de las muestras de PMMA sometidas a distintos tiempos de exposición en cámara Xenotest.

En la figura 1 se puede apreciar cómo la resistencia a la tracción aumenta ligeramente en función del tiempo de exposición. Este aumento es significativo en las primeras horas de exposición y se estabiliza a partir de 250 h, con un incremento medio del 1,3 %, desde este último tiempo hasta 1.600 h.

La deformación máxima que tiene lugar en el punto de rotura (Fig. 2), experimenta una evolución característica; se mantiene constante durante el período de exposición que comprende las primeras 1.000 h y disminuye en el tramo comprendido

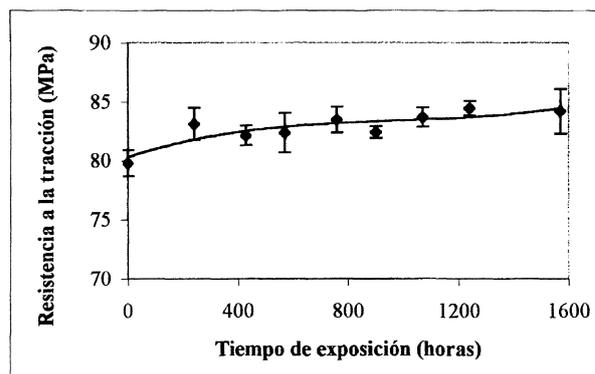


Figura 1. Resistencia máxima a la tracción en función del tiempo de exposición.

Figure 1. Tensile strength evolution as a function of the exposure time.

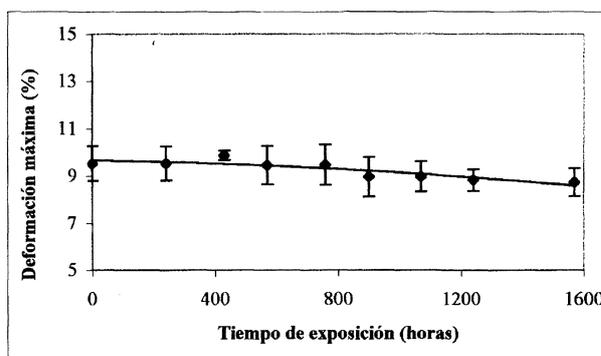


Figura 2. Deformación máxima en función del tiempo de exposición.

Figure 2. Elongation at break evolution as a function of the exposure time.

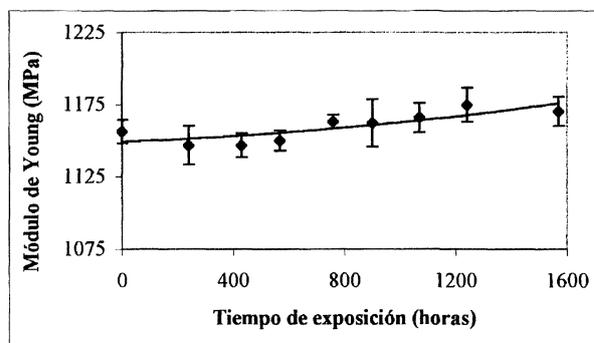


Figura 3. Módulo de Young en función del tiempo de exposición.

Figure 3. Young's Modulus evolution as a function of the exposure time.

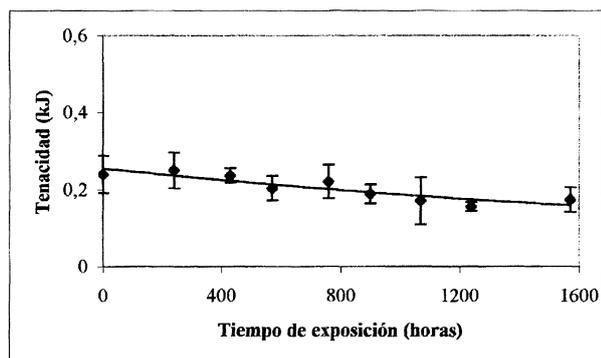


Figura 4. Tenacidad en función del tiempo de exposición.

Figure 4. Toughness evolution as a function of the exposure time.

entre 1.000 y 1.600 horas. Esta disminución es del 9,2 %.

La figura 3 permite observar cómo la evolución del módulo de Young sigue una tendencia creciente, bastante acorde con los resultados obtenidos de resistencia a la tracción máxima y de deformación a rotura.

La tendencia decreciente de los valores de tenacidad, principalmente a partir de 400 h (Fig. 4), pone de manifiesto que las muestras de PMMA sometidas a un proceso de envejecimiento -degradación en cámara Xenotest- sufren modificaciones estructurales y cambios químicos que provocan una disminución en su comportamiento mecánico.

Un estudio paralelo, realizado mediante espectrofotometría FTIR, ha permitido comprobar como las muestras de PMMA, a diferencia de lo que se suponía, no sufren fenómenos de degradación tipo oxidativo. Lo que sí se ha podido comprobar es que, mayoritariamente, el proceso de degradación genera roturas de cadena con aumento notable de insaturaciones y grupos metil terminales.

Analizando conjuntamente el comportamiento mecánico y las medidas espectrofotométricas se puede observar como los resultados obtenidos son perfectamente concordantes. El proceso de degradación propuesto sigue dos etapas: una primera etapa, en la que tiene lugar la abstracción de hidrógeno con formación de radicales libres (que correspondería a los primeros períodos de degradación), con cambios de tipo conformacional y una segunda etapa, que corresponde a la formación de insaturaciones por rotura de cadena o bien por excisión del grupo metilo.

Los cambios estructurales de tipo configuracional provocan el ligero incremento de la resistencia

máxima a la tracción, debido a la posibilidad de adoptar nuevas disposiciones espaciales con núcleos de interacción más fuertes. Mientras, en la segunda etapa, la rotura de las cadenas posibilita una mayor movilidad de las macromoléculas de PMMA, con una disminución de la deformación a rotura y un significativo decremento de la tenacidad.

La figura 5 relaciona el decremento de la tenacidad y el incremento del contenido de insaturaciones obtenido mediante espectrofotometría FTIR^[9], que presenta el PMMA en función de distintos intervalos de exposición. Las muestras de PMMA sometidas a un tiempo de exposición comprendido entre 0-400 h se caracterizan por presentar un grado de insaturaciones bajo y valores de tenacidad elevados. Por el contrario, cuando los tiempos de exposición son superiores a 800 h el grado de insaturaciones crece y la tenacidad disminuye significativamente.

Otro aspecto que cabe destacar es el valor que aparece entre 400-600 h. Un estudio paralelo^[10] demuestra que este valor intermedio define la transición entre las dos etapas del proceso de degradación definidas anteriormente. El primer período de exposición corresponde, básicamente, a la abstracción del hidrógeno del grupo metileno con formación de un radical carbonilo y, el segundo período, que aparece a partir de 400-500 h se atribuye a la aparición de las insaturaciones.

4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos indican que, las muestras de PMMA sufren modificaciones

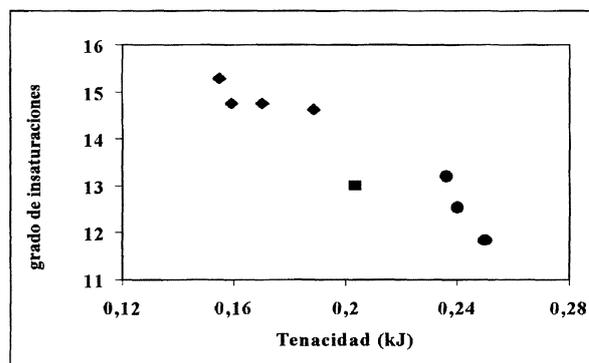


Figura 5. Gráfica que relaciona la tenacidad con el grado de insaturaciones que presenta el PMMA para tiempo de exposición: (●) 0-400 h, (■) 400-600 h y (◆) 800-1600 h.

Figure 5. Toughness and standardized degree of carbon-carbon unsaturations evolution as a function of the exposure time: (●) 0-400 h, (■) 400-600 h and (◆) 800-1600 h.

estructurales debido a la rotura de cadenas y a la formación de insaturaciones.

Las modificaciones estructurales y los cambios químicos que se presentan en el PMMA, originados por la radiación emitida por la lámpara de xenón, afectan significativamente las propiedades mecánicas de estos polímeros, principalmente una disminución importante de la tenacidad y un ligero decremento de la deformación a rotura.

La pérdida de propiedades mecánicas se atribuye a un proceso de degradación que consta de dos etapas: abstracción del hidrógeno y formación de insaturaciones. Mediante un estudio comparativo, utilizando la técnica espectroscópica FTIR, se ha comprobado que la primera etapa se produce durante las primeras 400-500 h y la segunda durante los períodos de exposición posteriores.

Asimismo, también se ha podido comprobar, con espectroscopía FTIR, que durante este período de exposición no aparece ningún grupo originado por procesos de oxidación.

REFERENCIAS

- [1] B. RANBY, J.F. RABEK, *Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization*, Wiley and Sons, London 1971
- [2] W. SCHNABEL, *Polymer Degradation*, Hanser International, Munchen 1981
- [3] J.A. MOORE, O. CHOI JIN, *Polymer Science and Engineering Program*, Rensselaer Polytechnic Institute, New York (USA), 1985
- [4] R. THOMAS, J.G. HANS, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 36,985-1000 (1998)
- [5] S. BEAUVOIS, D. RENAUT, R. LAZZARONI, L.D. LAUDE, J.L. BREDAS, *Appl. Surf. Sci.*, 109/110, 218-221 (1997)
- [6] B. DICKENS, J.W. MARTIN, D. WAKSMAN, *Polymer*, 25, 706 (1984)
- [7] J. WANG, H. NIINO, A. YABE, *Jpn. J. Appl Phys: 38(2a)* (1999) 871-876
- [8] T. CAYKARA, O. GUVEN, *Polymer Degradation and Stability*, 65(2) (1999) 225-229
- [9] T. GARCÍA CARRETERO, PFC, EUETIT, Universitat Politècnica de Catalunya (2000)
- [10] X. COLOM, T. GARCÍA, J.J. SUÑOL, J. SAURINA y F. CARRASCO, *J.Non-Cryst. Solids* (pendiente de aceptación).