

El Tecnológico de Monterrey Campus Chihuahua y el "Decision Sciences Institute" otorgan el presente diploma a:

**DR ALBERTO DÍAZ DÍAZ**

*Por haber participado en el Noveno Congreso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria como expositor de la ponencia:*

**VISCOELASTICIDAD Y EFECTOS DE ASIMETRÍA EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DEL POLICARBONATO.**

**Autores participantes en el congreso:**

ALFREDO ALÁN REY CALDERÓN, ALBERTO DÍAZ DÍAZ

Chihuahua, Chih. a 17 de noviembre del 2017



**M.C.P. Elias Solis Rivera**  
Director de Investigación,  
Inovación y Desarrollo Tecnológico



**M.A. Maria Cristina Torres Espinosa**  
Coordinadora del Congreso ICM

# **Viscoelasticidad y efectos de asimetría en el comportamiento mecánico del policarbonato.**

**Alfredo Alán Rey Calderón.**

*Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.*  
Ave. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua.  
[alfredo.rey@cimav.edu.mx](mailto:alfredo.rey@cimav.edu.mx)

**Dr. Alberto Díaz Díaz.**

*Departamento de Metalurgia e Integridad Estructural.*  
*Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.*  
Ave. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua.  
[alberto.diaz@cimav.edu.mx](mailto:alberto.diaz@cimav.edu.mx)

**Temática general:** Materiales.

## **Resumen.**

Para garantizar el correcto funcionamiento de las diversas aplicaciones de los materiales se requiere poseer un conocimiento preciso del comportamiento del material utilizado. En los polímeros no es sencillo obtener modelos representativos, pues su comportamiento mecánico depende de la velocidad de deformación y de la temperatura a la cual se encuentran sometidos. Este trabajo de investigación se enfoca en la realización de pruebas mecánicas a temperatura ambiente al policarbonato comercial Makrolon GP. Se realizan pruebas monotónicas y de fluencia sometidas a esfuerzos de tensión y compresión. Se varía la velocidad de deformación en pruebas monotónicas. El material se ensaya en dos estados: uno como fue entregado por el proveedor, y otro en el que se le da un tratamiento térmico de rejuvenecimiento. Se observa el fenómeno de efecto de asimetría para el policarbonato, que ha sido poco estudiado. Se muestran evidencias del efecto que tiene el envejecimiento físico de polímeros en su comportamiento mecánico.

**Palabras clave.** Comportamiento mecánico, policarbonato, Makrolon GP, viscoelasticidad, efecto de asimetría, envejecimiento físico, rejuvenecimiento.

## **Abstract.**

To ensure the correct operation of the various applications of the materials requires a precise knowledge of the behavior of the material used. In the polymers it is not easy to obtain representative models, since their mechanical behavior depends on the deformation speed and the temperature to which they are subjected. This research work focuses on the performance of mechanical tests at room temperature to commercial polycarbonate Makrolon GP. Monotonic and creep tests are performed under tension and compression stress. The strain rate is varied in

monotonic tests. The material is tested in two states: one as delivered by the supplier, and the other in which a heat treatment of rejuvenation is given. The phenomenon of asymmetry effect for polycarbonate, which has been little studied, is observed. Evidence of the effect of the physical aging of polymers on their mechanical behavior is shown.

**Keywords.** Mechanical behavior, polycarbonate, Makrolon GP, viscoelasticity, asymmetry effect, physical aging, rejuvenation.

## **Introducción.**

En los últimos años se ha desarrollado la ciencia y tecnología de los polímeros, lo que ha facilitado nuestras vidas. Las aplicaciones de estos materiales se han extendido a distintas áreas de la industria, tales como textil, biomédica, deportiva, aeroespacial, automotriz, entre otras. Los polímeros están teniendo mayor auge en las dos últimas industrias, pues los diseñadores requieren materiales capaces de sustituir a los metales para reducir el peso final de la estructura de tal manera que se reduzcan los costos involucrados.

Para garantizar el buen funcionamiento de estas aplicaciones se requiere tener un conocimiento claro del comportamiento del material para ejecutar diseños más óptimos, seguros y confiables; por esta razón se han desarrollado en años recientes estudios teóricos y experimentales enfocados en el comportamiento no lineal de polímeros. Algunos de estos trabajos se realizan a temperatura ambiente (Pap, Kästner, Müller, & Jansen, 2013) (Drozdov, 2010) (Estrada-Royval & Díaz-Díaz, 2015) (Elkoun, G'Sell, Cangemi, & Meimon, 2002), mientras que otros investigadores ya indagan en el efecto que tiene la temperatura sobre el comportamiento de polímeros (Cognard, Badulescu, Maurice, Créac'hcadec, Carrère, & Vedrine, 2014) (Mahnken, Shaban, Potente, & Wilke, 2008) (Poulain, Benzerga, & Goldberg, 2014). De éstos y otros estudios se sabe que el comportamiento de polímeros es complejo, ya que es dependiente de la velocidad de deformación y de la temperatura. Además, la mayoría de los modelos existentes es unidimensional.

Dentro de los polímeros más utilizados se encuentra el policarbonato (PC). Este material posee diversas prestaciones al ofrecer versatilidad, resistencia al calor, resistencia a la fragmentación, ligereza, claridad y durabilidad. Estas propiedades han permitido su uso en diversas aplicaciones, tales como: medios ópticos, techos, partes de automóvil como faros y parachoques, equipos de protección como lentes y cascos, tarjetas, equipos deportivos, y muchos más.

Debido a sus diversas aplicaciones, el policarbonato ha sido ampliamente investigado (Spathis & Kontou, 1999), (Spathis & Kontou, 2001), (van Breemen, Klompen, Govaert, & Meijer, 2011), (Cao, Ma, Zhang, Wang, & Wang, 2010), (Jazouli, Luo, Brémand, & Vu-Khanh, 2006). Sus propiedades viscoelásticas han sido extensamente reportadas por diversos autores. Sin embargo presenta un fenómeno escasamente reportado y estudiado (Mahnken & Shaban, 2013), (Shaban, Mahnken, Wilke, Potente, & Ridder, 2007) conocido como *efecto SD* (*strength-*

*difference effect*) o también como *efectos de asimetría*. Este efecto consiste en una diferencia del comportamiento mecánico que depende del tipo de esfuerzo aplicado de tensión o compresión. Este fenómeno no sólo se presenta en polímeros, sino que también se ha observado en metales (Rauch & Leslie, 1972).

Otro aspecto significativo y poco estudiado en los polímeros es el fenómeno conocido como *envejecimiento físico*. En dicho fenómeno se experimentan cambios en las propiedades físicas del material debido al descenso desde altas temperaturas hasta una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Existen pocos trabajos que presentan informes al respecto. Por ejemplo, Odegaard y Bandyopadhyay (Odegaard & Bandyopadhyay, 2011) exponen que es posible revertir el envejecimiento físico mediante un tratamiento térmico por arriba de la  $T_g$ , tal y como se ha hecho en esta investigación. Cuando el polímero es calentado por arriba de su  $T_g$  durante un tiempo considerable, la historia del envejecimiento físico es borrada y la vida del material se reinicia; dicho proceso se conoce como *rejuvenecimiento* del material.

Esta investigación tiene por objetivo conocer el comportamiento mecánico del policarbonato comercial Makrolon GP para en un futuro desarrollar ecuaciones constitutivas que predigan este comportamiento. Aunque la experimentación y el desarrollo del modelo se enfocarán en un sólo material, se espera que éste sea aplicable a otros materiales poliméricos al determinar constantes inherentes al polímero deseado. Se tiene la expectativa de extrapolar el modelo a otros polímeros ya que las ecuaciones que se lleguen a desarrollar dependerán de dichas constates.

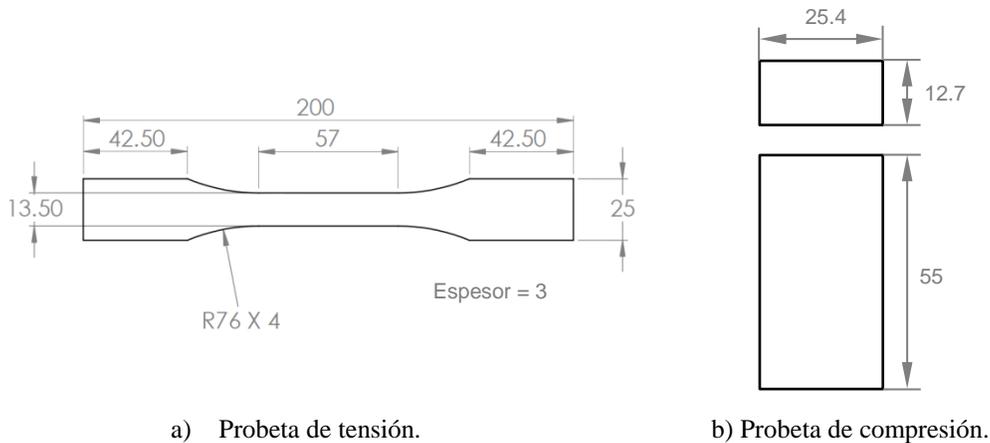
El presente artículo se desglosa en cuatro secciones. La primera sección, *material y experimentación*, detalla aspectos referentes a la experimentación realizada, tanto del material como de las pruebas efectuadas a él. La segunda sección, *caracterización térmica*, presenta las técnicas termoanalíticas empleadas para validar cierto tratamiento térmico con el fin de rejuvenecerlo físicamente. La tercera sección, *comportamiento mecánico*, detalla resultados obtenidos de pruebas mecánicas monotónicas y de fluencia en tensión y en compresión mostrando los aspectos mencionados anteriormente. Por último, la cuarta sección *conclusiones*, presenta deducciones concebidas en base a los datos recabados de la experimentación.

## **Material y experimentación.**

El material utilizado para la investigación es policarbonato sólido, un producto de Bayer, con nombre comercial Makrolon GP (Covestro), en color transparente, con superficie lisa y grado de uso general.

Las dimensiones de las probetas están basadas en normas ASTM (American Society for Testing and Materials); la probeta *a* (ver Figura 1.a) se elabora en base a la norma ASTM D638-14 (ASTM D638-14) para realizar pruebas en tensión a materiales plásticos, el espesor es de 3 mm y las medidas del área de interés dentro de la sección estrechada son de 13.5 mm por 50 mm; mientras que la probeta *b* (ver Figura 1.b) se dimensionó en base a la norma ASTM D695-15

(ASTM D695-15) para el caso de pruebas en compresión. Todas las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en una máquina de ensayos universal Instron 3382.



**Figura 1. Dimensiones de probetas; acotación en mm.**

Para observar los efectos del envejecimiento físico del material se dio un tratamiento térmico al policarbonato sugerido por Struik (Struik, 1977) para rejuvenecerlo. Este tratamiento consiste en calentar al policarbonato a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas y después calentarlo a  $155\text{ }^{\circ}\text{C}$  (valor por arriba de la temperatura de transición vítrea) durante 24 horas.

Con la ayuda de análisis térmicos se validó el tratamiento de rejuvenecimiento anteriormente mencionado. Estos estudios son técnicas analíticas que miden cambios de propiedades físicas en función de la temperatura. En la transición vítrea el polímero manifiesta cambios pronunciados en su volumen, en la expansión, en el flujo de calor y en la capacidad calorífica. Estos cambios se perciben como un cambio de pendiente o como un pico máximo en la gráfica de una propiedad en función de la temperatura.

La caracterización térmica se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA), análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termomecánico (TMA) y análisis mecánico dinámico (DMA). Para todos los casos se utilizó una velocidad de calentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; para el TMA se aplicó una fuerza de compresión constante de  $0.1\text{ KN}$  a la probeta.

En este artículo se hará distinción entre policarbonato *envejecido* (material tal cual como fue entregado por el proveedor) y policarbonato *rejuvenecido* (material con tratamiento térmico).

## Caracterización térmica.

El tratamiento de rejuvenecimiento del material requiere que se eleve la temperatura a una cantidad mayor a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Esta temperatura es aquella a la cual se inicia el movimiento coordinado de los largos segmentos de las moléculas del polímero. Los medios para medir esta temperatura fueron los análisis DSC, TMA y DMA. Los resultados de estos análisis se muestran en las figuras Figura 2, Figura 3, Figura 4 y Figura 5. Las  $T_g$  obtenidas de estos análisis se presentan en la Tabla 1.

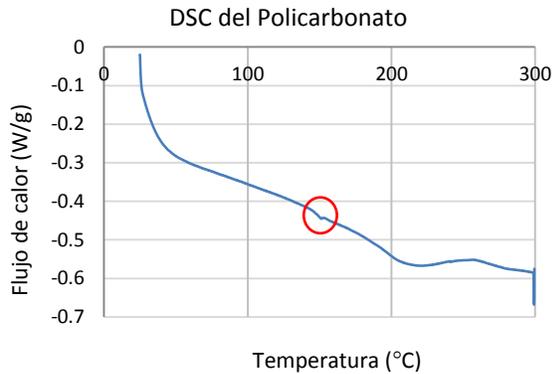


Figura 2. DSC del policarbonato.

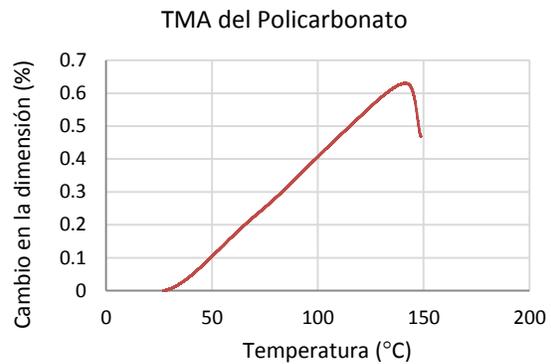


Figura 3. TMA del policarbonato.

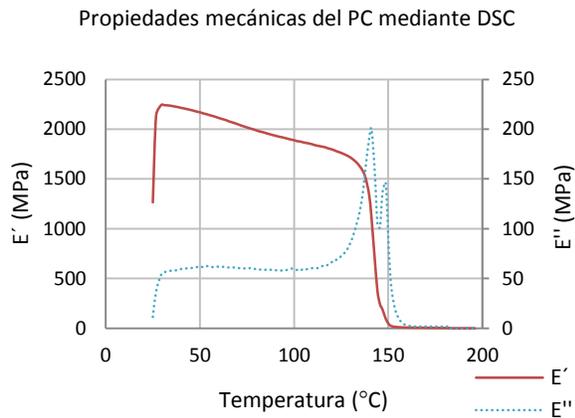


Figura 4. Módulo elástico y módulo viscoso del policarbonato.

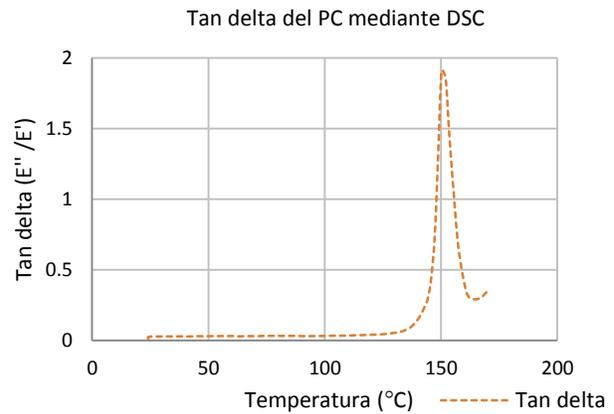
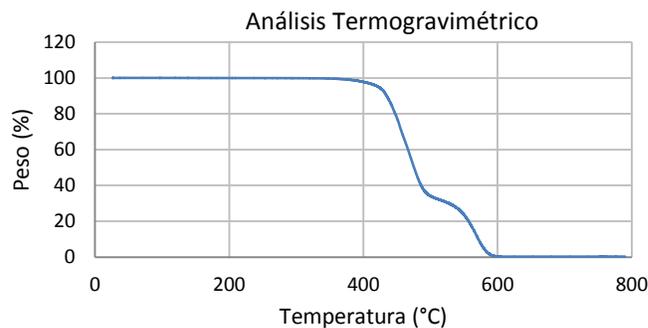


Figura 5. Tan delta del policarbonato.

Análisis	Tg (°C)
DSC	143
TMA	141
DMA ( $E'$ )	137
DMA ( $E''$ )	140
DMA (Tan delta)	150

**Tabla 1. Resumen de Tg obtenidas.**

Se observa que el valor de Tg calculado varía según la técnica empleada, pero en general la Tg se encuentra entre 140 °C y 150 °C, por lo que la temperatura de 155 °C empleada en el tratamiento de rejuvenecimiento es buena opción. Sin embargo se debe verificar que esta temperatura no cause la degradación del policarbonato utilizado. Para esto se recurrió al TGA, el cual registra continuamente la masa de una muestra de material en función de la temperatura. El termograma del policarbonato se muestra en la Figura 6; esta curva confirma que la temperatura de 155 °C usada para el tratamiento térmico no causará la degradación del material.



**Figura 6. Análisis TGA del policarbonato.**

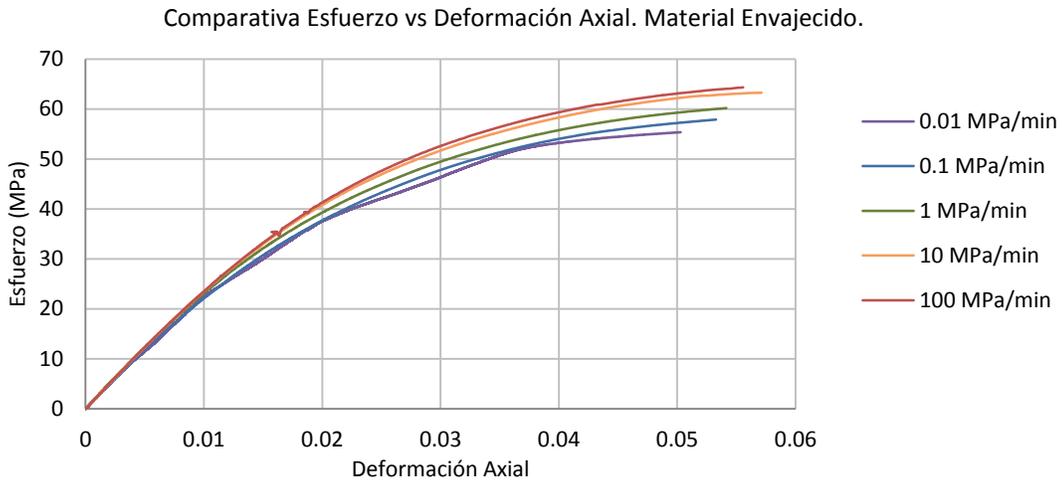
## Comportamiento mecánico.

Se realizaron pruebas mecánicas monotónicas variando las velocidades de deformación; también se realizaron ensayos de fluencia. Se consideró esfuerzos a tensión y a compresión. Todos estos ensayos se realizaron a temperatura ambiente ( $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ ).

### *Pruebas monotónicas.*

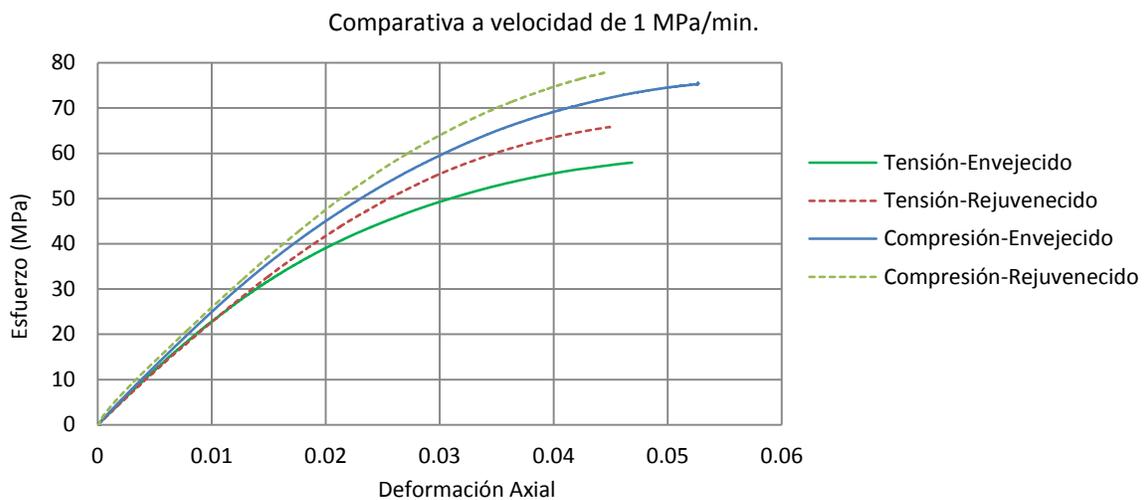
En el caso de ensayos a tensión se emplearon cinco velocidades de aplicación de esfuerzos: 0.01 MPa/min, 0.1 MPa/min, 1 MPa/min, 10 MPa/min y 100 MPa/min; en el caso de ensayos a compresión se aplicaron tres distintas velocidades de carga: 0.1 MPa/min, 1 MPa/min y 10 MPa/min. En la Figura 7 se muestra el comportamiento del policarbonato envejecido sometido a esfuerzo de tensión; se observa su comportamiento viscoelástico. El comportamiento de esfuerzo contra deformación axial es dependiente de la velocidad a la cual se aplica el esfuerzo

en el material; entre más rápido se aplique el esfuerzo, el material soporta más esfuerzo ante cierta deformación provocada. Lo mismo ocurre en ensayos a compresión.



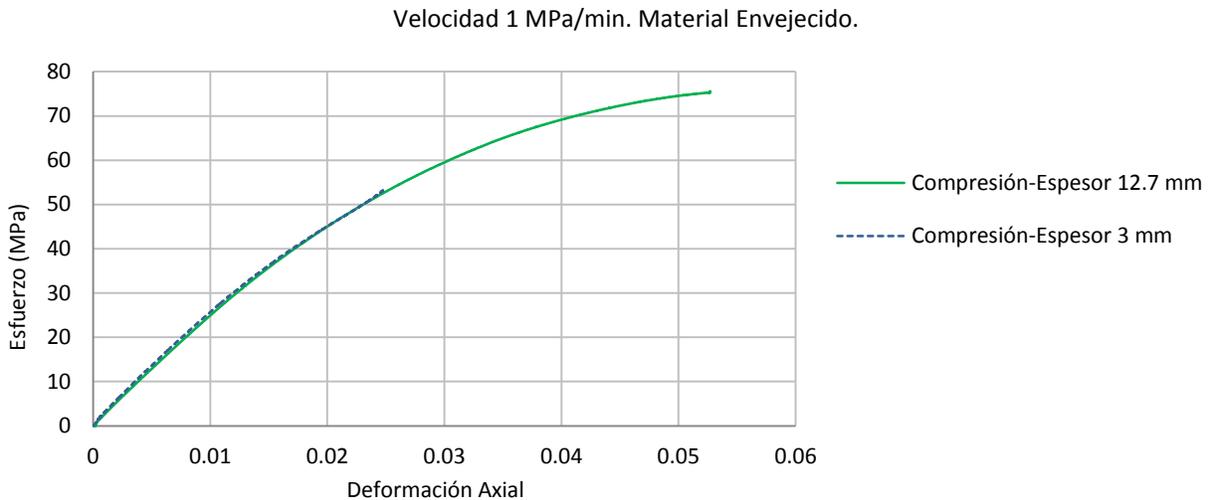
**Figura 7. Viscoelasticidad del policarbonato en tensión.**

El aspecto interesante es que se observan efectos de asimetría en el policarbonato. En la Figura 8 se exhiben estos efectos al hacer una comparativa entre pruebas a tensión y compresión; la velocidad de aplicación de esfuerzos es de 1 MPa/min; se muestra tanto el material envejecido como el rejuvenecido. De este gráfico se discuten dos cuestiones importantes. El comportamiento mecánico del policarbonato depende del tipo de esfuerzo aplicado, ya sea tensión o compresión. El envejecimiento físico es real y afecta considerablemente las propiedades de los polímeros.



**Figura 8. Efectos de asimetría.**

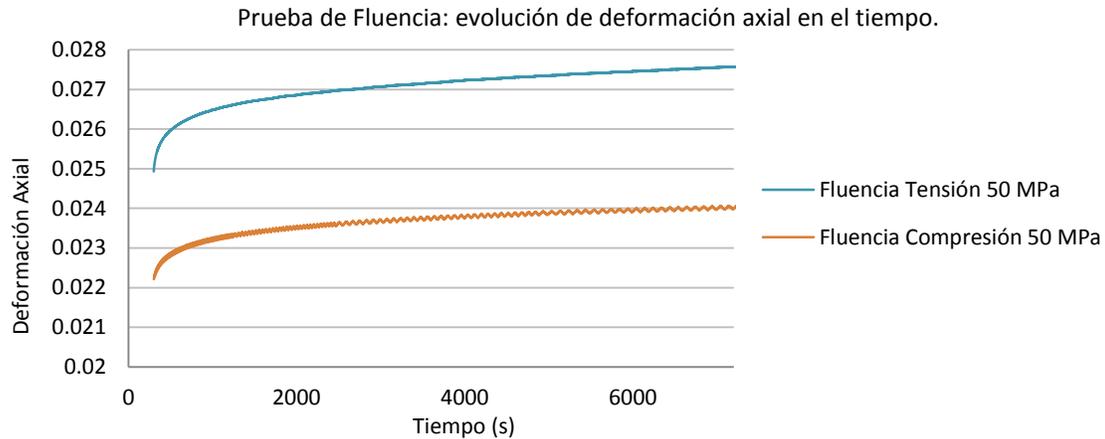
Asimismo se realizó una comparativa de pruebas de compresión a una misma velocidad de deformación pero con dos diferentes probetas; una de ellas con un espesor de 1/2 de pulgada y la otra con un espesor de 1/8 de pulgada. Los resultados se muestran en la Figura 9. Esta imagen muestra que el comportamiento es el mismo para ambas probetas. Esta comparación pone en evidencia que el efecto de asimetría es real y que la diferencia de comportamiento no se debió al hecho de que las probetas de tensión y compresión provinieran de distintas placas de policarbonato.



**Figura 9. Comparativa del comportamiento en compresión para dos probetas de distinta dimensión.**

#### *Pruebas de fluencia.*

Se realizaron pruebas de fluencia en tensión y compresión a distintos niveles de carga: 30 MPa, 35 MPa, 40 MPa, 45 MPa, 50 MPa, 55 MPa y 60 MPa. Los esfuerzos se sostuvieron durante dos horas. El material fue rejuvenecido antes de realizar los ensayos. En la Figura 10 se muestra la evolución de la deformación axial en una comparativa entre fluencia a tensión y fluencia a compresión sosteniendo un nivel de esfuerzo de 50 MPa. En este gráfico se aprecia nuevamente el efecto de asimetría al obtener distintos niveles de deformación entre un esfuerzo a tensión y otro a compresión. También se observa la característica viscoelástica del policarbonato al experimentar un aumento de la deformación en función del tiempo.



**Figura 10. Evolución de deformación axial en una prueba de fluencia a 50 MPa.**

## Conclusiones.

Se observó que el fenómeno conocido como envejecimiento físico es un aspecto importante que se debe de considerar en el comportamiento de polímeros. En dicho fenómeno se experimentan cambios en las propiedades físicas del material. Esta peculiaridad ha sido poco estudiada en el comportamiento mecánico del policarbonato. El rejuvenecimiento dado al material mediante el tratamiento térmico tuvo la finalidad de borrar la historia previa de éste y restablecer sus propiedades mecánicas iniciales al momento de su procesamiento. Aunque no se tiene conocimiento del tiempo de envejecimiento que tuvo el policarbonato desde su producción hasta el día en que fue entregado por el proveedor, se observa que hay diferencias con el material rejuvenecido. El proceso de rejuvenecimiento también sirve como pauta para tener un control sobre el tiempo de envejecimiento del material. En esta investigación todos los ensayos mecánicos se realizaron inmediatamente después de dar el rejuvenecimiento.

También se verificó la característica viscoelástica del policarbonato mediante pruebas monotónicas y de fluencia. Se confirmó el efecto de asimetría, una diferencia de comportamiento del material debido al tipo de esfuerzo aplicado, ya sea tensión o compresión. Estos aspectos se deben de considerar al momento de diseñar alguna aplicación, pues su función final se verá afectada por el tipo de esfuerzo al que será sometido, por la duración y la manera en que sea aplicado.

Este trabajo únicamente abarca una parte experimental del policarbonato necesaria para comprender el comportamiento mecánico de éste. Con esta información recabada se planea a futuro desarrollar ecuaciones constitutivas que predigan de forma fiel el comportamiento mecánico de este policarbonato utilizado considerando no sólo los aspectos presentados en este trabajo, sino que también se prevé incorporar los efectos térmicos sobre el material. La idea es que este modelo pueda ser aplicado a otros polímeros al identificar ciertas constantes, inherentes al material, que intervendrán en dicho modelo.

## Bibliografía

- ASTM D638-14. (s.f.). *ASTM Compass*. Recuperado el Agosto de 2016, de <https://compass.astm.org/download/D638.39258.pdf>
- ASTM D695-15. (s.f.). *ASTM Compass*. Recuperado el Agosto de 2016, de Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics: <https://compass.astm.org/download/D695.3083.pdf>
- Cao, K., Ma, X., Zhang, B., Wang, Y., & Wang, Y. (2010). Tensile behavior of polycarbonate over a wide range of strain rates. *Material Science and Engineering*, 527, 4056-4061.
- Cognard, J. C., Badulescu, C., Maurice, J., Créac'hacdec, R., Carrère, N., & Vedrine, P. (2014). On modelling the behaviour of a ductile adhesive under low temperatures. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 48, 119–129. Francia.
- Covestro. (s.f.). *Product Center Sheets*. Covestro. Recuperado el 30 de septiembre de 2016, de <http://www.sheets.covestro.com/Products/Americas/Makrolon/Makrolon-GP/Product-List.aspx?pid=73A35A72E65043EA9B5D0095BC652DAF&region=8AFF11D2344143BCA7C2817A7A923E33>
- Drozdov, A. D. (2010). Creep rupture and viscoelastoplasticity of polypropylene. *Engineering Fracture Mechanics*, 77, 2277–2293.
- Elkoun, S., G'Sell, C., Cangemi, L., & Meimon, Y. (2002). Characterization of volume strain of poly(vinylidene fluoride) under creep test. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 40, 1754-1759.
- Estrada-Royval, I. A., & Díaz-Díaz, A. (2015). Post-curing process and visco-elasto-plastic behavior of two structural adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 61, 99–111.
- Jazouli, S., Luo, W., Brémand, F., & Vu-Khanh, T. (2006). Nonlinear creep behavior of viscoelastic polycarbonate. *Journal of Materials Science*, 41, 531-536.
- Mahnken, R., & Shaban, A. (2013). Finite elasto-viscoplastic modeling including asymmetric effects. *Archive of Applied Mechanics*, 83, 53-57.
- Mahnken, R., Shaban, A., Potente, H., & Wilke, L. (2008). Thermoviscoplastic modelling of asymmetric effects for polymers at large strains. *International Journal of Solids and Structures*, 45, 4615–4628. Alemania.
- Odergard, G. M., & Bandyopadhyay, A. (2011). Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites.

- Pap, J. S., Kästner, M., Müller, S., & Jansen, I. (2013). Experimental characterization and simulation of the mechanical behavior of an epoxy adhesive. *Procedia Materials Science*, 2, 234 – 242. Alemania.
- Poulain, X., Benzerga, A. A., & Goldberg, R. K. (2014). Finite-strain elasto-viscoplastic behavior of an epoxy resin: Experiments and modeling in the glassy regime. *International Journal of Plasticity*, 62, 138–161. USA.
- Rauch, G. C., & Leslie, W. C. (1972). The extent and nature of the strength-differential effect in steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3, 377-389.
- Shaban, A., Mahnken, R., Wilke, L., Potente, H., & Ridder, H. (2007). Simulation of rate dependent plasticity for polymers with asymmetric effects. *International Journal of Solids and Structures*, 44, 6148-6162.
- Spathis, G., & Kontou, E. (2001). Nonlinear viscoelastic and viscoplastic response of glassy polymers. *Polymer Engineering and Science*, 41(8).
- Spathis, G., & Kontou, E. (1999). An experimental and analytical study of the large strain response of glassy polymers with a noncontact laser extensometer. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Struik, L. C. (1977). *Physical aging in amorphous polymers and other materials*.
- van Breemen, L., Klompen, E., Govaert, L., & Meijer, H. (2011). Extending the EGP constitutive model for polymer glasses to multiple relaxation times. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59, 2191-2207.