

TEMA 3. VISCOELASTICIDAD.

3.1. Concepto de viscoelasticidad y tiempo de relajación.

3.2. Concepto de viscoelasticidad lineal. Ecuaciones constitutivas basadas en la viscoelasticidad lineal.

3.3. La ecuación constitutiva de la viscoelasticidad lineal. Ensayos y funciones materiales basadas en la viscoelasticidad lineal.

3. VISCOELASTICIDAD.

3.1. Concepto de viscoelasticidad y tiempo de relajación.

La teoría clásica de la elasticidad considera las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos de acuerdo con la ley de Hooke, es decir, la deformación conseguida es directamente proporcional al esfuerzo aplicado (figura 3.1.a). Por otra parte, la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos para los que, de acuerdo con la ley de Newton, el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación (figura 3.1.b), pero independiente de la deformación misma.

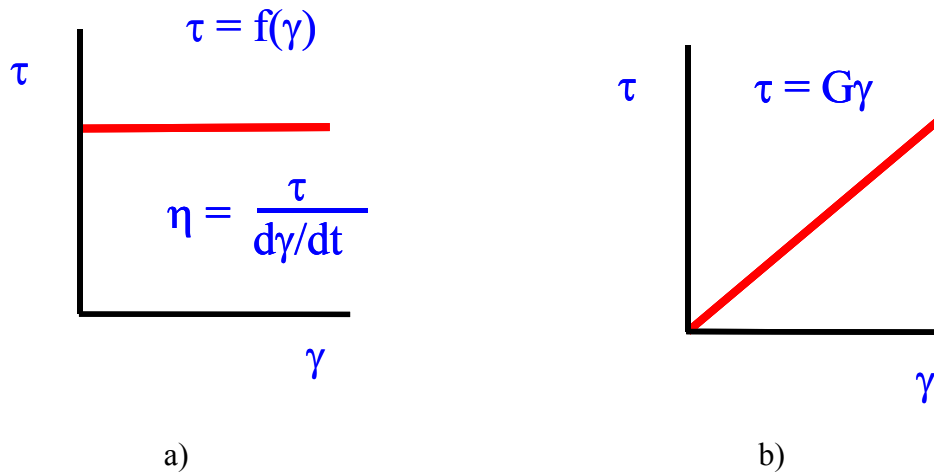


Figura 3.1. Representación de las leyes de a) Newton y b) Hooke.

Estas dos categorías son idealizaciones, aunque el comportamiento de muchos sólidos se aproxima a la ley de Hooke (comportamiento elástico) en infinitesimales deformaciones y el de muchos líquidos se aproximan a la ley de Newton (comportamiento viscoso) para velocidades de deformación bajas.

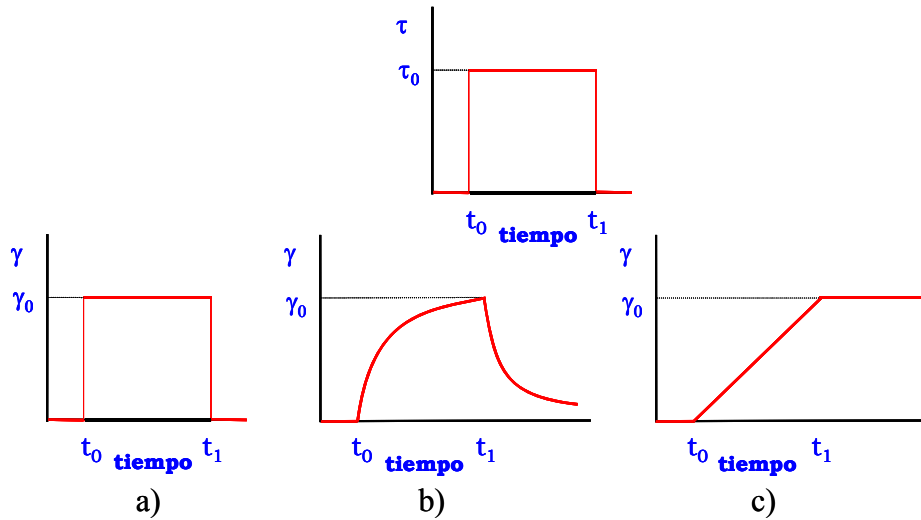


Figura 3.2. Comportamiento a) elástico b) viscoso y c) viscoelástico.

De esta forma si se aplica un esfuerzo sobre un sólido elástico éste se deforma (figura 3.2 a) hasta que la fuerza cesa y la deformación vuelve a su valor inicial. Por otra parte, si un esfuerzo es aplicado sobre un fluido viscoso (figura 3.2 b) éste se deforma, pero no recupera nada de lo que se deforma. Un comportamiento intermedio es el comportamiento viscoelástico (figura 3.2 c), en el que el cuerpo sobre el que se aplica el esfuerzo recupera parte de la deformación aplicada.

Un parámetro utilizado para caracterizar o clasificar las sustancias de acuerdo a su comportamiento elástico/viscoso/viscoelástico es el número de Deborah (nombre que procede del antiguo testamento, según la cual “las montañas fluirían delante del Señor”), parámetro introducido por el Dr. Reiner, uno de los fundadores de la reología. Éste número se define como:

$$De = \frac{\tau}{t} \quad (3.1)$$

donde t es un tiempo característico del proceso de deformación al que se ve sometido una determinada sustancia y τ es un tiempo de relajación característico de dicha sustancia; el tiempo de relajación es infinito para un sólido de Hooke y cero para un fluido de Newton. De hecho el tiempo de relajación es del orden de 10^{-6} s para polímeros fundidos y 10^{-12} para el agua.

De acuerdo al valor del número de Débora todas las sustancias pueden ser clasificadas:

$De < 1$ Comportamiento viscoso.

$De > 1$ Comportamiento elástico.

$De \approx 1$ Comportamiento viscoelástico.

Según el concepto del número de Débora todas las sustancias pueden fluir, sólo hay que esperar el tiempo necesario; de esta forma, un material puede comportarse como un sólido de Hooke si tiene un tiempo de relajación muy grande o si es sometido a un proceso de deformación en un tiempo muy bajo.

Y en cuanto a los polímeros, ¿cuál es el orden de magnitud de sus tiempos de relajación?. Por ejemplo, entre los polímeros de mayor consumo destacan: LDPE (6 s), PS (1 s), PVC (30 s) o PET (2 s).

Y teniendo en cuenta que durante su procesado la deformación es impuesta hasta que adoptan la forma deseada en tiempos del orden de varios segundos o minutos, esto da lugar a números de Débora cercanos o del orden de la unidad, lo cual supondría suponer en algunos casos un comportamiento marcadamente viscoelástico.

3.2. Concepto de viscoelasticidad lineal. Ecuaciones constitutivas basadas en la viscoelasticidad lineal.

De esta forma, clasificando cualitativamente el comportamiento de los materiales de acuerdo a su número de De en un diagrama Deformación/ De se podrían distinguir 3 zonas: una a bajos número de De , correspondiente a un comportamiento viscoso, otra zona a números de De elevados, correspondiente a un comportamiento puramente elástico y una zona intermedia correspondiente a un comportamiento viscoelástico. Sin embargo, a su vez dentro de cada zona podrían observarse diferentes comportamientos en los sólidos elásticos y en los fluidos viscosos atendiendo a la linealidad existente entre esfuerzo/deformación y esfuerzo/velocidad de deformación:

- Muchos sólidos elásticos dejan de seguir la relación lineal dada por la ley Hooke por encima de un cierto valor de deformación.
- De igual modo muchos fluidos viscosos dejan de seguir la ley de Newton por encima de un cierto valor de velocidad de deformación.

En cuanto a los materiales viscoelásticos, el comportamiento es algo parecido, para deformaciones muy bajas, casi cercanas al equilibrio existe una relación lineal entre esfuerzo y deformación, encontrándose en la zona denominada como de "viscoelasticidad lineal". Para deformaciones mayores, dicha relación deja de ser lineal y se alcanza la denominada zona de "viscoelasticidad no lineal".

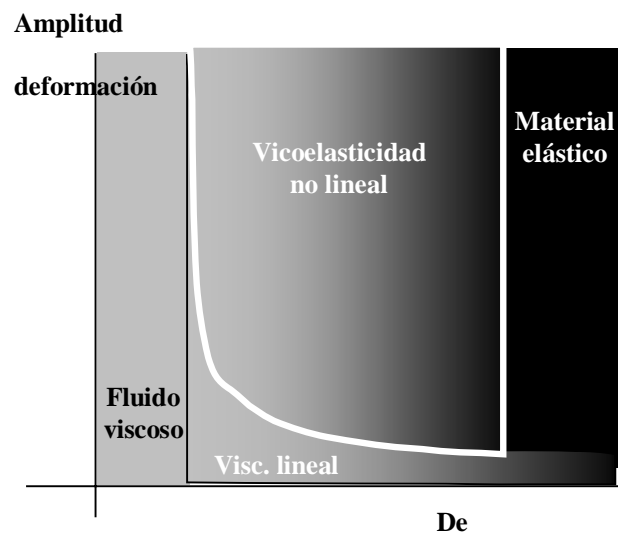


Figura 3.3. Comportamiento de un material en función de la amplitud de la deformación y el número de Débora.

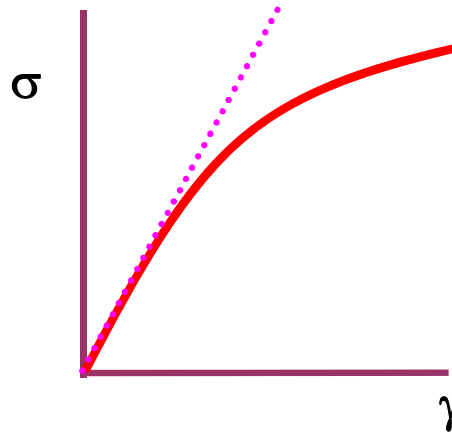


Figura 3.4. Relación entre esfuerzo y deformación para un fluido viscoelástico.

Para un ingeniero químico que pueda encontrarse en la situación de tratar con materiales viscoelásticos ambas zonas son de interés:

a) Por un lado, las bajas deformaciones conseguidas en los reómetros aseguran un régimen de viscoelasticidad lineal, que como se ha dicho, está sujeto a deformaciones casi infinitesimales, muy cercanas al equilibrio, de forma que la respuesta de un material en este régimen está fuertemente condicionada con su estructura molecular, lo cual le confiere la capacidad de ser una buena herramienta de caracterización.

b) Por otro lado, durante el procesado de los polímeros estos sufren importantes deformaciones que corresponden a la zona de viscoelasticidad lineal. Por ejemplo, a la hora de abordar el diseño de ciertas operaciones unitarias de procesado de polímeros, sería necesario contemplar por un lado la viscoelasticidad de los materiales y por otro las elevadas deformaciones que tienen lugar. Concretamente en operaciones del tipo del calandrado, hilado, prensado y soplado son operaciones donde este análisis debería de ser llevado a cabo para un diseño más acorde con la realidad.

3.2.1. La ecuación general de la viscoelasticidad lineal.

El desarrollo de la teoría matemática de la viscoelasticidad lineal se basa en el principio de que la respuesta (deformación) a cualquier tiempo es directamente proporcional a su fuerza impulsora (esfuerzo). De esta forma, si la deformación y la

velocidad de deformación son infinitesimales y la relación esfuerzo-deformación, dependiente del tiempo, puede ser descrita por ecuaciones diferenciales con coeficientes constantes, tenemos un comportamiento *viscoelástico lineal*.

La relación entre el esfuerzo de deformación, la deformación y su dependencia con el tiempo vienen dadas por la ecuación constitutiva o ecuación reológica de estado. Para un sistema sometido a una cizalla simple, asumiendo que se cumple el principio de aditividad de cambios secuenciales de deformación (principio de Maxwell-Boltzmann), la ecuación constitutiva se puede escribir:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\gamma(t')}{dt'} dt' \quad (3.2)$$

O bien :

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt' \quad (3.3)$$

Donde t es el tiempo actual, y t' es un instante anterior cualquiera del proceso; se definen $G(t)$ como el módulo de relajación y $J(t)$ como complianza.

Una forma alternativa de escribir la ecuación 3.2 es con ayuda de la función de memoria $M(t-t')$:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t') \dot{\gamma}(t, t') dt' \quad (3.4)$$

Como se puede apreciar cada uno de los integrandos de las expresiones anteriores consta de dos términos: uno característico del material, y otro característico del proceso de deformación. Hay que hacer notar que tanto $M(s)$ como $G(s)$, donde $s=t-t'$, son funciones que tienden a cero cuando s tiende a infinito.

3.2.2. Modelos o analogías mecánicas.

Ya que el comportamiento reológico de materiales viscoelásticos es difícil de visualizar, a menudo se suelen emplear modelos mecánicos para su representación. En esos modelos se suele representar el comportamiento de un fluido de Newton como un pistón trabajando en un cilindro, mientras que un comportamiento elástico como el de un sólido de Hooke se suele representar como un muelle. El pistón (figura 3.5.a) representa el la disipación de energía en forma de calor mientras que el muelle representa la energía almacenada en el cuerpo (Figura 3.5.b). Con el pistón el esfuerzo aplicado es independiente de la deformación aplicada, al contrario de lo que ocurre con el muelle, en el cual el módulo G o E es la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación.

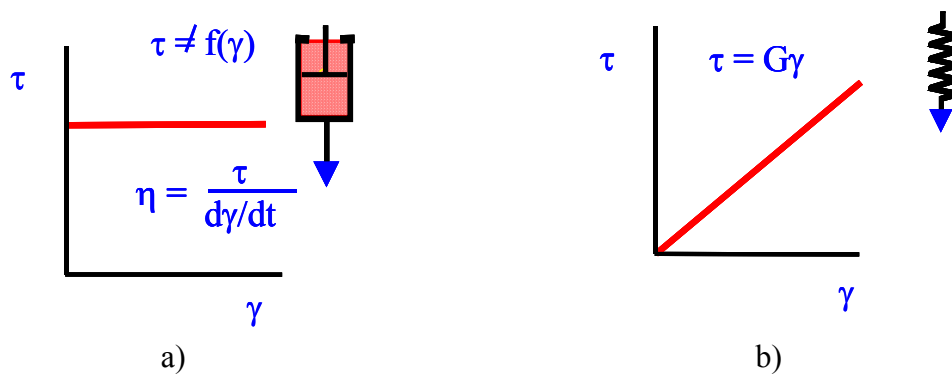


Figura 3.5. Representación del comportamiento a) Viscoso como un pistón y b) Elástico como un muelle.

De esta forma el comportamiento de muchos cuerpos viscoelásticos podría ser representado adecuadamente mediante una combinación de dichos muelles y pistones, consiguiendo buenos ajustes de datos experimentales.

Aunque en la bibliografía se puede encontrar un gran número de posibilidades de combinaciones entre pistones y muelles que cada autor considera adecuada, prácticamente todos ellos se basan en los modelos de Maxwell y Kelvin. El modelo de Maxwell representa el comportamiento de las sustancias viscoelásticas como una combinación en serie de un muelle y un pistón. Sin embargo el elemento de Kelvin utiliza ambos elementos en paralelo.

Estos modelos son muy sencillos y en muy pocos casos correlacionan adecuadamente los resultados experimentales; mejores resultados se pueden obtener con el modelo de Burgers, el cual consta de un elemento de Maxwell y otro de Kelvin en serie.

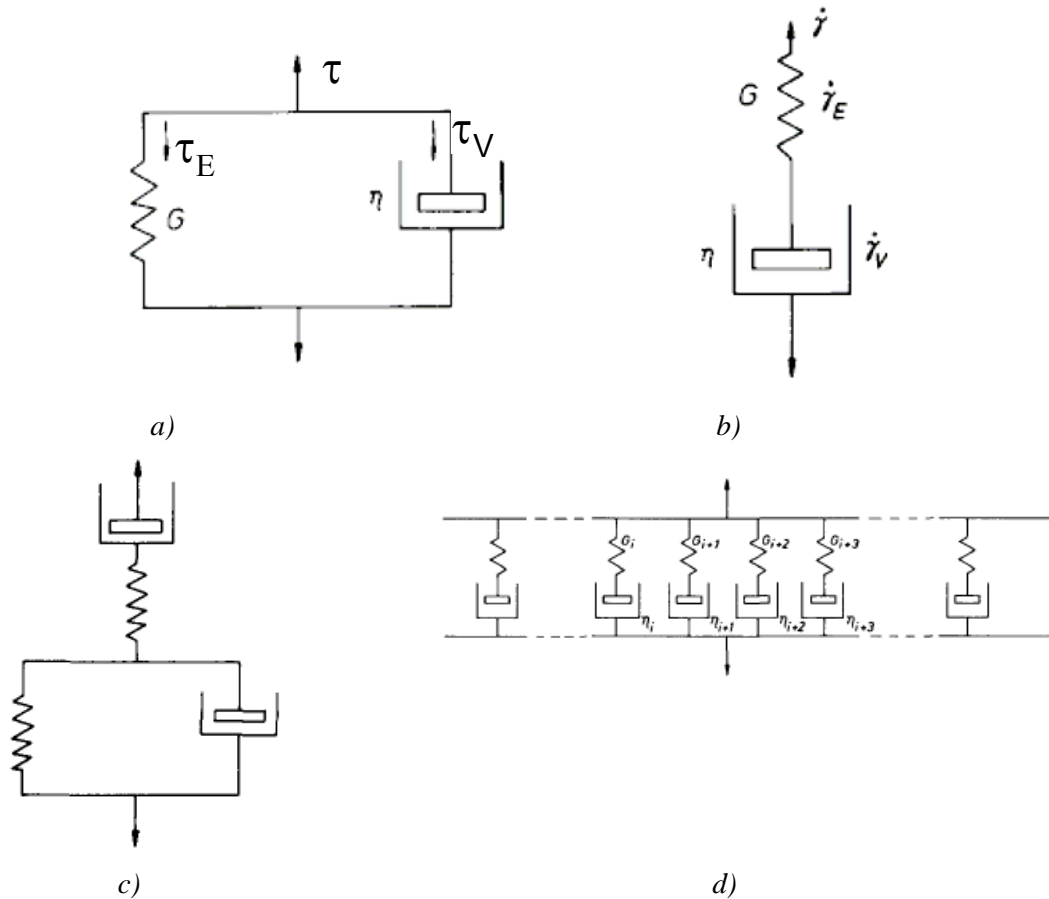


Figura 3.6. Representación del comportamiento viscoelástico de un material mediante los modelos de a) Kelvin, b) Maxwell, c) Burgers y d) Maxwell generalizado (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E.; Walters F. R. S., K.; *An introduction to rheology*, Ed. Elsevier 1989).

Por otra parte, para conseguir mejores ajustes de los datos experimentales se suelen utilizar los modelos denominados generalizados, que se obtienen superponiendo el suficiente número de elementos de Maxwell o Kelvin. Lógicamente la calidad de los ajustes mejora, a costa de introducir modelos con un mayor número de parámetros.

3.3. La ecuación constitutiva de la viscoelasticidad lineal. Ensayos y funciones materiales basadas en la viscoelasticidad lineal.

La ecuación constitutiva puede ser usada para describir la respuesta de los materiales que siguen un comportamiento viscoelástico lineal en distintos tipos de experimentos en cizalla simple.

Los experimentos más comunes empleados, basados en la viscoelasticidad lineal para la caracterización de materiales son los siguientes:

- Relajación de esfuerzos.
- Ensayo de fluencia.
- Recuperación elástica.
- Experimentos dinámicos u oscilatorios.

3.3.1. Relajación de esfuerzos.

Consiste en la aplicación de una velocidad de deformación en cizalla simple a la muestra (figura 3.14), mantener una determinada deformación en cizalla simple y estudiar la variación del esfuerzo de cizalla necesario en función del tiempo.

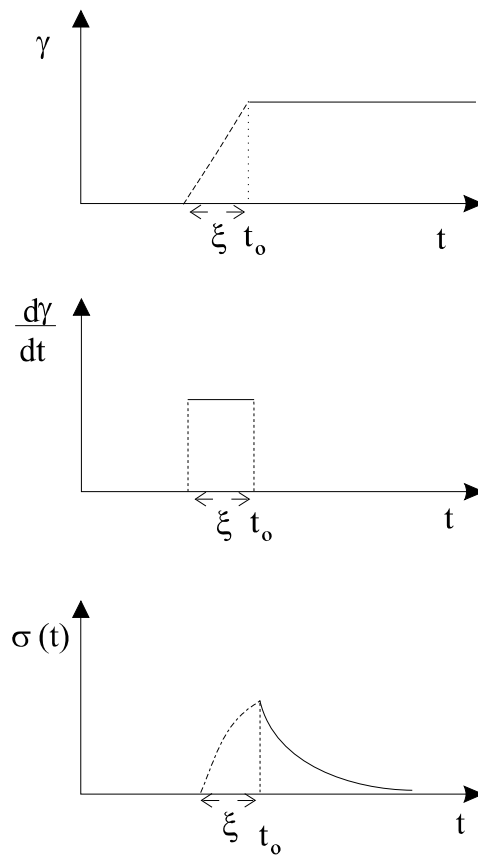


Figura 3.7. Experimento de relajación de esfuerzos.

Teniendo en cuenta la figura 3.7, la ecuación 3.2 se transforma en:

$$\sigma(t) = \int_{t_0 - \xi}^{t_0} G(t - t') \frac{\gamma}{\xi} dt' \quad (3.19)$$

Por el teorema del valor medio, la ecuación 3.13 se convierte en:

$$\sigma(t) = \frac{\gamma}{\xi} \xi G(t - t_0 + \varepsilon \xi) \quad 0 \leq \varepsilon \leq 1 \quad (3.20)$$

Eligiendo $t_0=0$:

$$\sigma(t) = \gamma G(t + \varepsilon \xi) \quad (3.21)$$

Para tiempos los suficientemente grandes comparados con ξ , la ecuación anterior se convierte en:

$$\sigma(t) = \gamma G(t) \quad (3.22)$$

La ecuación obtenida es la característica para este tipo de experimentos; para un sólido elástico, $G(t)$ alcanza una situación de equilibrio dada por el módulo de rigidez en equilibrio $G_e = \text{constante}$, mientras que para líquidos newtonianos (o puramente viscosos), el material se relaja muy rápidamente (en el agua por ejemplo $t_{\text{relajación}} = 10^{-13}$ s).

3.3.2. Ensayo de fluencia o creep.

En este caso, se mantiene constante el esfuerzo y se observa la variación de la deformación en función del tiempo (figura 3.15).

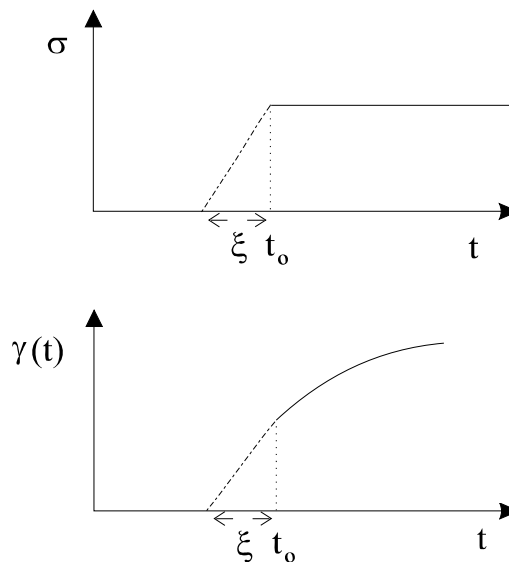


Figura 3.8. Ensayo de fluencia.

Aplicando la ecuación constitutiva (3.3), teniendo en cuenta la figura 3.8, y análogamente al caso anterior, se obtiene la función complianza o resiliencia $J(t)$:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} \quad (3.23)$$

Si se trata de un sólido elástico se alcanza rápidamente una situación de equilibrio, en la cual $J(t)$ deja de variar con el tiempo definiéndose la complianza de equilibrio J_e que

es característica de cada material. Sin embargo, los líquidos puramente viscosos dan lugar a una función lineal $J(t) = \frac{t}{\eta}$ siendo η la viscosidad.

Los materiales viscoelásticos presentan un comportamiento intermedio: cuadrático a tiempos pequeños, y lineal a tiempos altos.

3.3.3. Experimentos de recuperación elástica.

Este tipo de experimentos consiste en la aplicación de un esfuerzo constante estudiando la deformación producida para posteriormente retirar este esfuerzo y observar la recuperación en función del tiempo.

Mientras que en los materiales elásticos la recuperación es total, en los viscosos no hay recuperación y en los viscoelásticos se da una recuperación parcial $\gamma_r = \sigma_0 J_e^0$, siendo J_e^0 la complianza de flujo estacionario. Este tipo de experimentos de fluencia y recuperación posterior permiten caracterizar la elasticidad del material en términos de J_e^0 y su viscosidad η . Evidentemente, para un sólido elástico η resulta ser ∞ y $J_e^0 = J_e$, mientras que un líquido puramente viscoso presentará una determinada viscosidad η , pero carecerá de elasticidad.

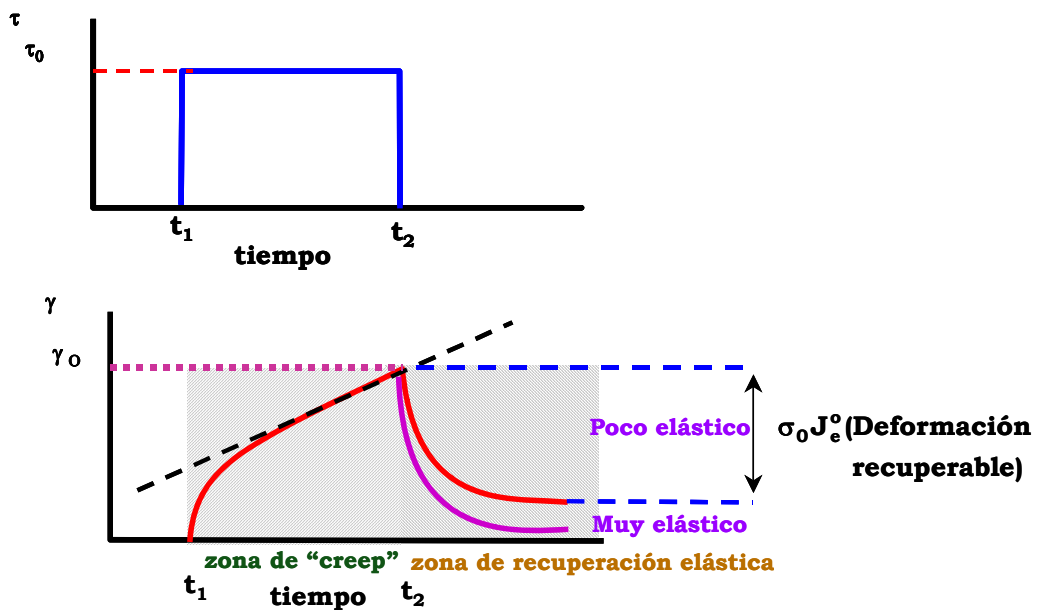


Figura 3.9. Ensayo de recuperación elástica.

3.3.4. Experimentos dinámicos u oscilatorios.

Las medidas mecánicas dinámicas u oscilatorias están cobrando un interés creciente debido a que permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas del material. En este tipo de experimentos la deformación aplicada varía sinusoidalmente (figuras 3.10 y 3.11) con el tiempo de acuerdo con la expresión:

$$\gamma = \gamma^0 \text{sen } \omega t \quad (3.24)$$

mientras que el esfuerzo varía con la misma frecuencia ω , pero presentando un desfase δ con respecto a la deformación (figura 3.24):

$$\sigma = \sigma^0 \text{sen } (\omega t + \delta) \quad (3.25)$$

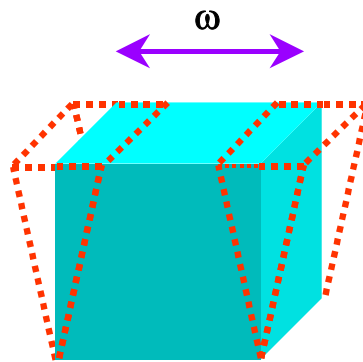


Figura 3.10. Deformación oscilatoria aplicada a un cuerpo.

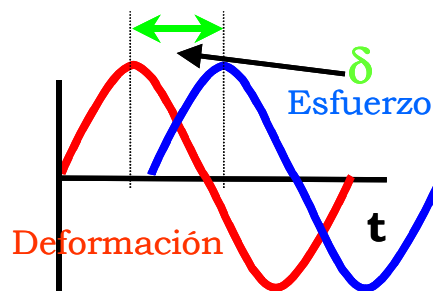


Figura 3.11. Material Viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase δ entre ambos.

Teniendo en cuenta las ecuaciones que describen el comportamiento de la deformación y el esfuerzo de cizalla, es posible desarrollar la ecuación constitutiva hasta llegar a la expresión:

$$\sigma = \gamma^0 (G' \text{sen}\omega t + G'' \text{cos}\omega t) \quad (3.26)$$

definiendo el modulo de almacenamiento o módulo elástico $G'(\omega)$ y el módulo de pérdidas o módulo viscoso $G''(\omega)$:

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen}\omega s \, ds \\ G''(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{cos}\omega s \, ds \end{aligned} \quad (3.27)$$

donde $s=t-t'$.

El módulo elástico está asociado con la energía almacenada en el material mientras que el módulo viscoso, éste es asociado con la energía disipada por el material.

Por otra parte el desarrollo de la ecuación (3.25) nos lleva a la ecuación:

$$\sigma = \sigma^0 (\text{cos}\delta \text{sen}\omega t + \text{sen}\delta \text{cos}\omega t) \quad (3.28)$$

Si comparamos las ecuaciones (3.26) y (3.28) obtenemos:

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\sigma^0}{\gamma^0} \text{cos}\delta \\ G'' &= \frac{\sigma^0}{\gamma^0} \text{sen}\delta \end{aligned} \quad (3.29)$$

Así pues, el módulo de almacenamiento es el cociente entre el esfuerzo que está en fase con la deformación y la deformación. El módulo de pérdidas es el cociente entre el esfuerzo que está desfasado $\pi/2$ con la deformación y la deformación.

Con las ecuaciones anteriores se puede definir la tangente de pérdidas $\text{tg } \delta$:

$$\text{tg } \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.30)$$

donde δ representa el desfase existente entre el esfuerzo y la deformación, siendo un parámetro indicativo de la relación entre la energía disipada y la almacenada por el material y de la viscoelasticidad del mismo:

- Si es un material elástico el esfuerzo y la deformación están en fase y $\delta \approx 0^\circ$.
- Si el material es viscoso entonces el esfuerzo y la deformación están en desfase y $\delta \approx 90^\circ$.
- Si es un material viscoelástico δ tendrá valores entre 0 y 90° .

Expresando las funciones armónicas en forma compleja se llega a la ecuación:

$$\frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G^* = G' + iG'' \quad (3.31)$$

donde G^* recibe el nombre de módulo complejo o dinámico, el cual es el módulo del vector obtenido como suma de las contribuciones de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') (Figura 3.12).

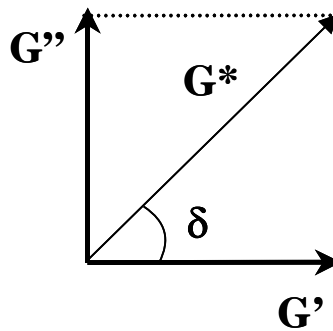


Figura 3.12. Representación del módulo complejo como combinación de dos vectores, que son los módulos elástico y viscoso.

Siguiendo un desarrollo análogo al indicado se obtiene la complianza dinámica o compleja:

$$J^* = \frac{\gamma^*}{\sigma^*} = \frac{1}{G^*} = J' - iJ'' \quad (3.32)$$

siendo J' la complianza (o resiliencia) de almacenamiento y J'' la complianza de pérdidas.

Por su parte la definición de viscosidad (ec 2.1) se aplica también en este caso, lo que permite definir la viscosidad compleja:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (3.33)$$

Las componentes real e imaginaria son respectivamente:

$$\begin{aligned}\eta' &= \frac{G''}{\omega} \\ \eta'' &= \frac{G'}{\omega}\end{aligned}\quad (3.34)$$

Este tipo de experimentos es quizá el más empleado por poder ser aplicados en una amplia gama de campos, dependiendo de la modalidad de ensayo utilizado. Atendiendo a la magnitud que se modifica, es posible distinguir entre barridos de frecuencia y barridos de temperatura.

A) Barridos de temperatura o tiempo.

Son ensayos que se realizan a frecuencia de oscilación constante, y son aplicados normalmente al estudio de miscibilidad de polímeros, procesos de gelificación, curado, cristalización,...

De forma genérica, cabe esperar una evolución como la que se muestra en la Figura 3.13., en la que se distingue a bajas temperaturas una zona en las que el módulo elástico alcanza una meseta o “plateau”, que se caracteriza por poseer módulos relativamente elevados. Un aumento de la temperatura provoca una disminución de ambos módulos, hasta alcanzar una segunda meseta en el módulo elástico, conocida como región gomosa o cauchosa. Un posterior aumento de la temperatura provoca el desmoronamiento de la estructura del material y que se alcance la zona conocida como terminal o de flujo.

Lógicamente la forma de la evolución de ambos módulos, y que se presenten en mayor o menor medida dichas regiones, depende en gran medida del material empleado y de sus características, como se observa para distinto tipo de muestras en las Figuras 3.14-3.15.

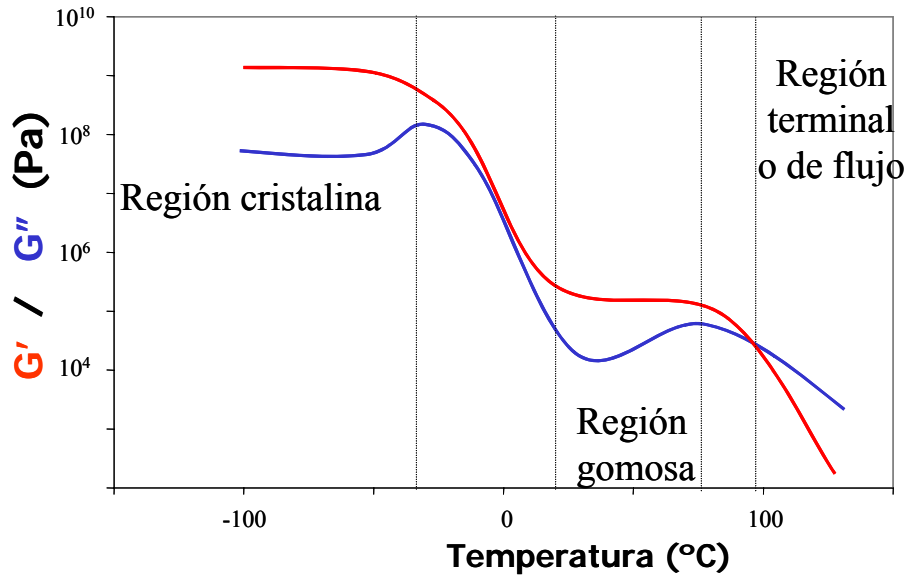


Figura 3.13. Comportamiento típico del módulo elástico de un polímero frente a la temperatura.

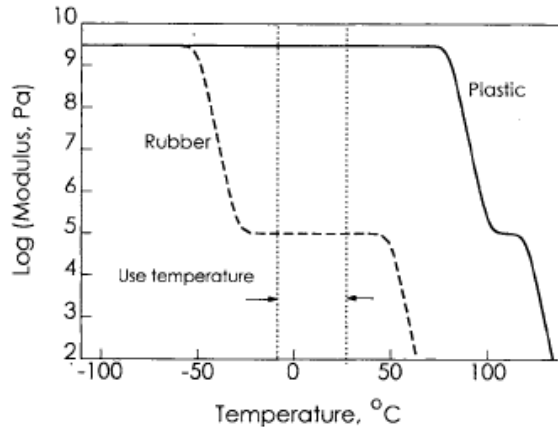


Figura 3.14. Comportamiento típico del módulo elástico de un caucho y de un plástico frente a la temperatura (Fuente: Shaw, M.T.; MacKnight, W.J.; Introduction to Polymer Viscoelasticity, Ed. John Wiley & Sons, 2005).

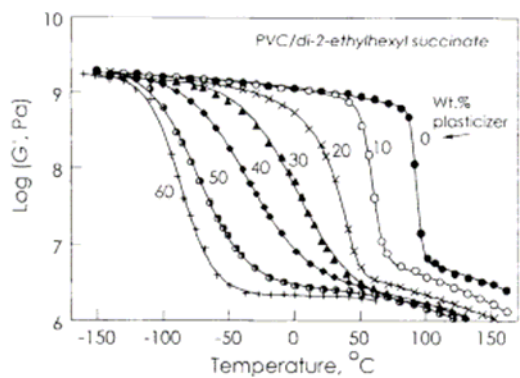


Figura 3.15. Evolución del módulo elástico de muestras de PVC con distinto contenido de plastificante (Fuente: Shaw, M.T.; MacKnight, W.J.; Introduction to Polymer Viscoelasticity, Ed. John Wiley & Sons, 2005).

En sistemas susceptibles de polimerizar o sufrir reacciones, como resinas epoxi, la evolución de los módulos con la temperatura puede ser algo más compleja, puesto que las propiedades reológicas, además de cambiar con la temperatura, pueden cambiar notablemente con el avance de la reacción (Figura 3.16). Incluso barridos de tiempo, manteniendo temperatura y frecuencia de la oscilación, dan lugar a cambios drásticos en las propiedades reológicas en este tipo de sistemas, siendo posible la determinación de cinéticas de curado o reticulación (Figura 3.17). Por lo general, el punto de curado se obtiene como el tiempo o la temperatura de corte de distintos barridos de temperatura o tiempos obtenidos a distintas frecuencias, tal y como se muestra en la Figura 3.18.

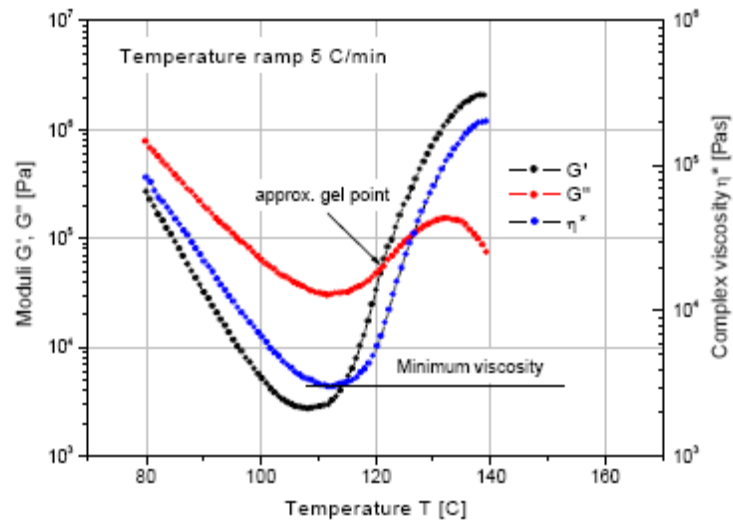


Figura 3.16. Variación de las propiedades reológicas con la temperatura para una resina curable (Fuente:TA Instruments; Boletín informativo : "Understanding rheology of thermosets", 2004).

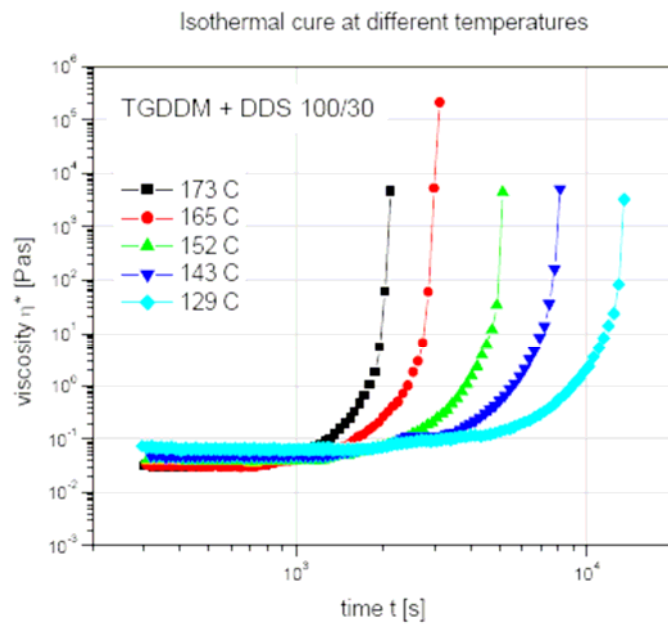


Figura 3.17. Evolución de la viscosidad compleja de una resina curable con el tiempo a varias temperaturas (Fuente:TA Instruments; Boletín informativo : "Understanding rheology of thermosets", 2004).

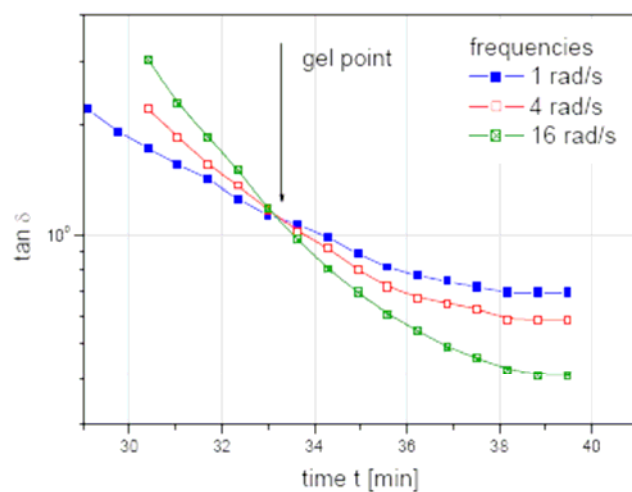


Figura 3.18. Determinación del punto de curado a partir de barridos de tiempo a distintas frecuencias de oscilación (Fuente:TA Instruments; Boletín informativo : "Understanding rheology of thermosets", 2004).

Las gráficas del módulo viscoso o de la tangente de pérdidas (Figura 3.19) frente a la temperatura pueden mostrar picos correspondientes a la absorción de energía durante las transiciones tanto primarias (transición vítrea) como las secundarias (asociadas a la movilidad de cadenas de tamaño mucho menor que las primarias). La presencia de dichos máximos pueden ser también empleados para estudiar la miscibilidad de polímeros, ya que

dos polímeros que por separado muestren unas determinadas transiciones, aparecerán a las mismas temperaturas si son inmiscibles; sin embargo, si son parcialmente miscibles dichas transiciones aparecerán a temperaturas distintas, y si son totalmente miscibles aparecerá una única transición correspondiente a la mezcla (Figura 3.19)

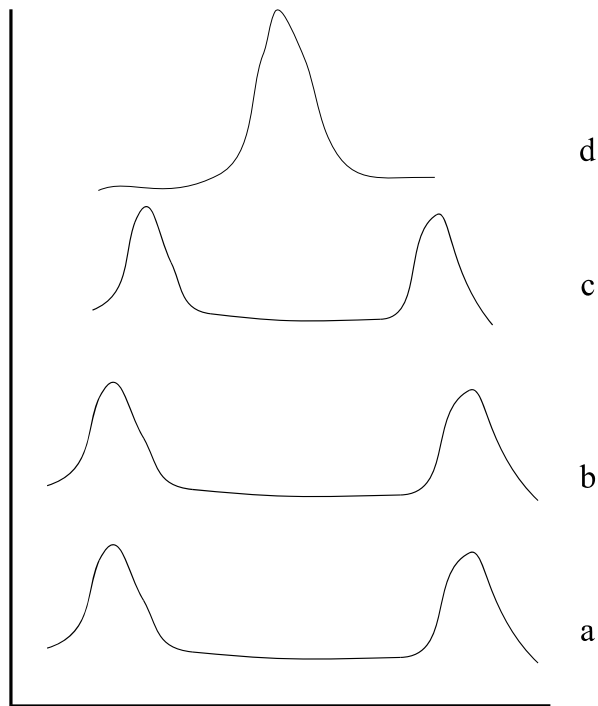


Figura 3.19. Mecanismo generalizado para el estudio de la miscibilidad de dos polímeros a) Por separado b) Inmiscibles c) Parcialmente Miscibles d) Totalmente Miscibles.

Sin embargo, la temperatura a la cual aparecen los máximos en la tangente de pérdidas, asociados a transiciones en el polímero puede modificarse de acuerdo a la frecuencia de la oscilación empleada, de forma que al aumentar la frecuencia de la oscilación, el máximo aparece a mayores temperaturas (Figura 3.20). Este hecho se ha explicado teniendo en cuenta el **principio de equivalencia** entre tiempo ↔ frecuencia ↔ temperatura ; según este principio, el comportamiento de un material a tiempos altos equivale al obtenido a altas temperaturas y bajas frecuencias de oscilación. Los datos correspondientes a la posición a la cual aparece el máximo en la tangente de pérdidas pueden ser correlacionados empleando una ecuación del tipo de la de Arrhenius:

$$\omega = B e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3.35)$$

donde T es la temperatura a la cual aparece el máximo en la tangente de pérdidas a la frecuencia ω , B es un factor preexponencial y E_a es una energía de activación, que está directamente relacionada con la estructura del polímero estudiado.

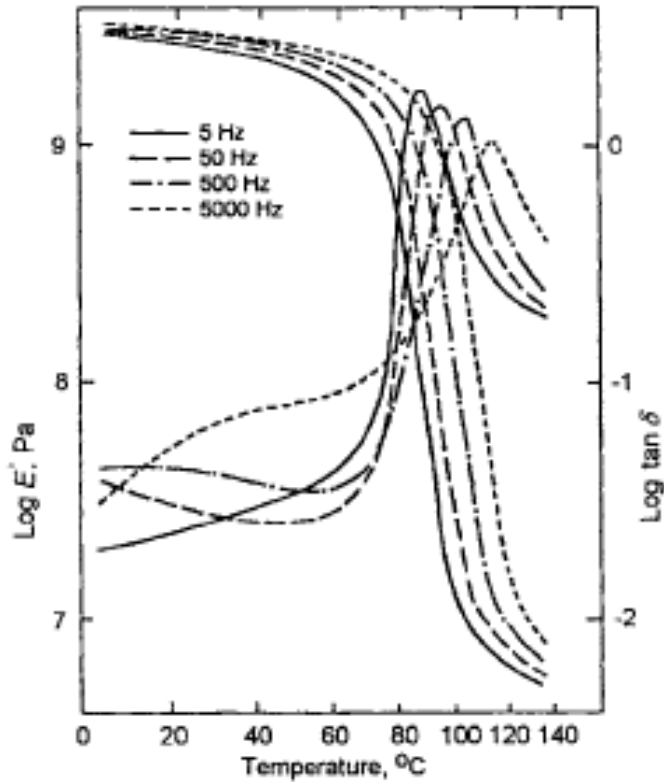


Figura 3.20. Curvas de módulo de almacenamiento y tangente de pérdidas en función de la temperatura a varias frecuencias para un PVC plastificado (Fuente: Shaw, M.T.; MacKnight, W.J.; Introduction to Polymer Viscoelasticity, Ed. John Wiley & Sons, 2005).

El estudio de la evolución de los módulos o de la tangente de pérdidas de sistemas que gelifican, reticulan... es mucho más complejo y será estudiado con mayor profundidad más adelante en el capítulo correspondiente a los plastisoles de PVC.

B) Barridos de frecuencia.

Los barridos de frecuencia (temperatura constante) son normalmente empleados para la caracterización de materiales. Teniendo en cuenta el principio de equivalencia entre tiempo ↔ frecuencia ↔ temperatura (ver apartado 3.3.5) es inmediato suponer que la forma de las curvas obtenidas para cualquier módulo o para la tangente de pérdidas haciendo un

barrido de frecuencias o un barrido de temperaturas serán muy semejantes. A modo de ejemplo en la Figura 3.21 se muestra el comportamiento típico de un polímero

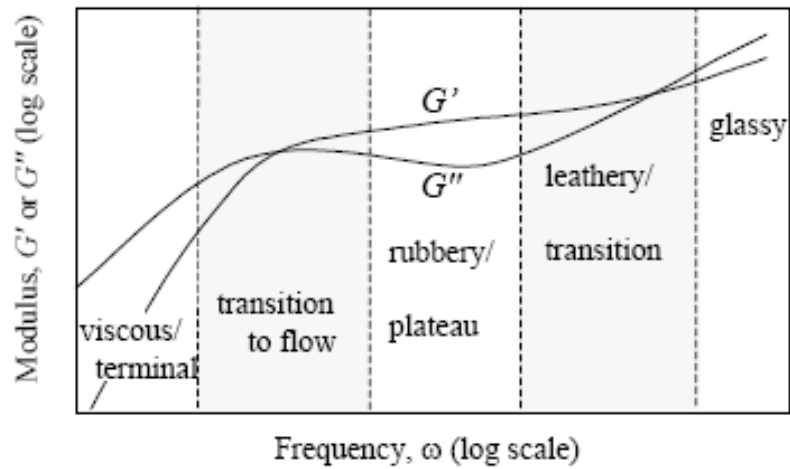


Figura 3.21. Comportamiento típico de un polímero al realizar un barrido de frecuencias. (Fuente: Barnes, H.A.; *A Handbook Of Elementary Rheology*; University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000).

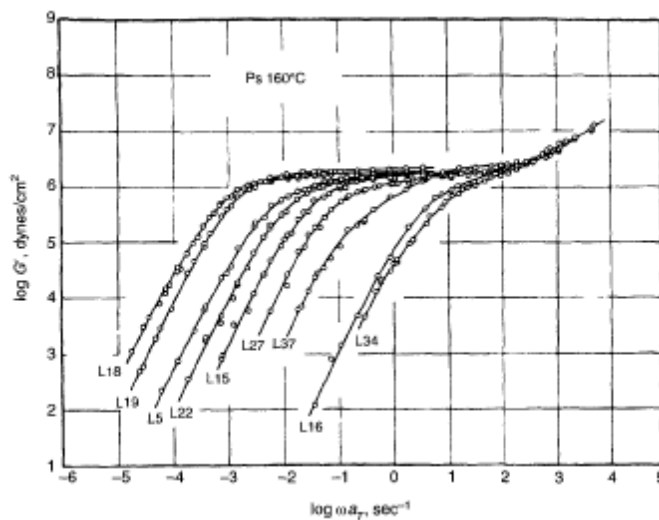


Figura 3.22. Módulo elástico de poliestirenos monodispersos con pesos moleculares comprendidos entre 580.000 y 47.000, de izquierda a derecha. (Fuente: Larson, R.G.; *The structure and rheology of complex fluids*; Oxford University Press, 1999).

Como se observa en la figura 3.21 a muy altas frecuencias (equivalentes a bajas temperaturas) el módulo elástico es mayor que el viscoso: el polímero se comporta como un típico polímero cristalino. Como consecuencia de una reducción en la frecuencia (equivalente a un aumento en la temperatura) se produce una mayor movilidad en las cadenas poliméricas y tiene lugar una transición hasta alcanzar un estado de comportamiento “gomoso”, en el que el módulo elástico sigue siendo mayor que el

viscoso; la presencia de esta meseta o "plateau" es más patente en polímeros de alto peso molecular, y según algunos autores está relacionada con el enmarañamiento o entrelazamientos entre cadenas poliméricas. Aplicando la teoría de elasticidad del caucho a este tipo de interacciones físicas se llega a la siguiente ecuación que relaciona el valor de G'_p con el peso molecular entre puntos de entrelazamientos (M_e):

$$G'_p = \frac{\rho R T}{M_e} \quad (3.36)$$

A menores frecuencias (o mayores temperaturas) comienza el flujo del material y el módulo elástico disminuye hacia valores más próximos al viscoso. Entre la región cristalina y la zona gomosa hay una zona de transición en la que se observa una inversión en los valores de los módulos elástico y viscoso al mismo tiempo que se alcanza un máximo en el módulo viscoso, como consecuencia de la aportación de la energía necesaria para producir un aumento en la movilidad de las cadenas del polímero.

Sin embargo la determinación del barrido de frecuencias en un intervalo tan amplio como el mostrado en la Figura 3.21, o los que normalmente se encuentran en la bibliografía puede no ser posible, entre otras cosas por limitaciones instrumentales. De esta forma, teniendo en cuenta el principio de equivalencia tiempo \leftrightarrow frecuencia \leftrightarrow temperatura (ver apartado 3.3) se suelen determinar los barridos de frecuencia a distintas temperaturas, y se intentan superponer todas las curvas obtenidas multiplicando la frecuencia por un factor a_t y corrigiendo cada uno de los módulos con el factor conveniente hasta que alcancen a una de ellas, que se ha elegido como temperatura de referencia. La curva obtenida finalmente se suele emplear para la caracterización de la sustancia ensayada, y se suele denominar curva maestra.

3.3.5. Principio de superposición temperatura-tiempo.

Antes de entrar a estudiar en detalle el principio de superposición temperatura - tiempo es conveniente revisar qué se entiende por tiempo de relajación; el tiempo de relajación viene a ser el tiempo que necesita una determinada sustancia para reorganizar su

estructura (los ángulos de enlace, puentes de Hidrógeno,...) y alcanzar un nuevo estado de equilibrio, tras haber sido perturbado su estado inicial por un esfuerzo externo; así por ejemplo, el agua, tiene un tiempo de relajación próximo a 10^{-13} s, mientras que los polímeros, en los que la complejidad de las moléculas en interacciones entre las mismas son mucho más complejas, necesitan tiempos muchos mayores. Así, un aumento en la temperatura reduce los tiempos de relajación, ya que las moléculas poseen una mayor movilidad y necesitan menos tiempo para readaptarse; por tanto, cualquier sustancia podría alcanzar el mismo estado de relajación empleando bajos tiempos a altas temperaturas o altos tiempos a bajas temperaturas. De esto se desprende la equivalencia: "altos tiempos ↔ altas temperaturas", que supone la consideración del principio de superposición tiempo-temperatura.

El enunciado más básico del principio de superposición establece que un cambio en la temperatura produce la misma modificación en toda la distribución de tiempos de relajación, de forma que todos los tiempos correspondientes a una distribución obtenida a una temperatura (T_1) se relacionan con los tiempos correspondientes a los de otra distribución obtenida a otra temperatura (T_0) mediante la ecuación:

$$a_t = \frac{\tau_0}{\tau_1} \quad (3.37)$$

Donde a_t es una constante que representa el desfase entre ambas distribuciones (Figura 3.23); que será menor que la unidad si $T_1 < T_0$.

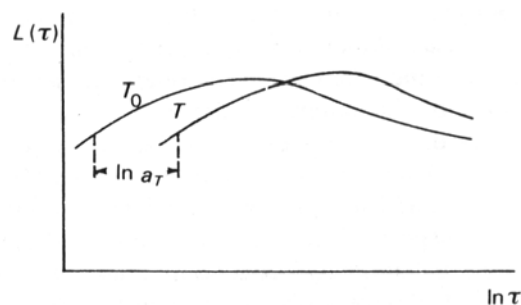


Figura 3.23. Modificación de la posición de la distribución de tiempos de relajación con la temperatura. (Fuente: Whorlow, R.W.; *Rheological Techniques*, Ellis Horwood Ltd, 1980).

La dependencia del parámetro a_t con la temperatura viene dada por la expresión de Williams, Landel y Ferry:

$$\log at = -\frac{c_1 (T - T_0)}{c_2 + T - T_0} \quad (3.38)$$

donde c_1 y c_2 son constantes y T_0 es una temperatura elegida como temperatura de referencia.

Para estudiar las consecuencias del principio de superposición en la reología de los polímeros, y mas concretamente en los resultados obtenidos durante ensayos oscilatorios hay que recurrir a modelos matemáticos, ya aceptados y utilizados ampliamente en el estudio de la viscoelasticidad de polímeros. El modelo, que se suele encontrar en casi todos los textos que estudian de una forma rigurosa la viscoelasticidad de polímeros es el correspondiente a la Teoría de Rouse, y que representa un polímero mediante una serie de cuentas, en las que estaría concentrada la masa del polímero, unidas entre sí por una serie de muelles ("bead-spring model"); de esta forma cuando se le suministra energía a un polímero, este puede disiparla (componente viscosa) dando lugar a cambios configuracionales, giro de enlaces, etc o bien almacenando energía en los enlaces (los muelles que vendrían a ser la componente elástica).

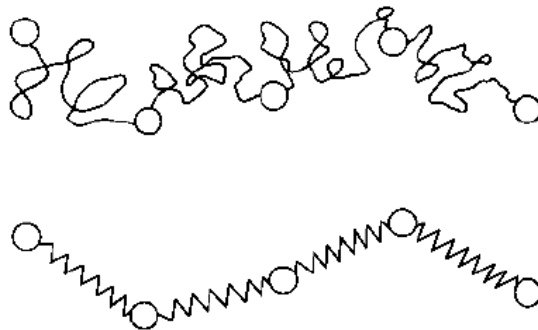


Figura 3.24. Representación esquemática de un polímero mediante el modelo de cuentas y muelles, "bead-spring model". (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E; Walters F. R. S., K.; *An introduction to rheology*, Ed. Elsevier 1989).

De acuerdo con esta teoría, los módulos elástico y viscoso de un determinado polímero al que se ha sometido a una deformación oscilatoria, de frecuencia ω , se pueden calcular mediante las siguientes expresiones:

$$G' = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (3.39)$$

$$G'' = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (3.40)$$

donde M es el peso molecular del polímero, T es la temperatura absoluta, ρ la densidad del polímero, N el número de subunidades (cuenta-muelle-cuenta) consideradas en el polímero y τ_p el tiempo de relajación

Ahora, independientemente de la Teoría de Rouse, consideremos los módulos elástico y viscoso calculados a dos temperaturas (T_0 y T_1):

$$G'_0 = \frac{\rho_0 RT_0}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0^2 \tau_{p0}^2}{1 + \omega_0^2 \tau_{p0}^2} \quad (3.41) \quad \text{y} \quad G'_1 = \frac{\rho_1 RT_1}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_1^2 \tau_{p1}^2}{1 + \omega_1^2 \tau_{p1}^2} \quad (3.42)$$

$$G''_0 = \frac{\rho_0 RT_0}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0 \tau_{p0}}{1 + \omega_0^2 \tau_{p0}^2} \quad (3.43) \quad \text{y} \quad G''_1 = \frac{\rho_1 RT_1}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_1 \tau_{p1}}{1 + \omega_1^2 \tau_{p1}^2} \quad (3.44)$$

teniendo en cuenta el principio de superposición tiempo-temperatura, la relación entre los tiempos de relajación obtenidos a ambas temperaturas es:

$$a_t = \frac{\tau_{p0}}{\tau_{p1}} \Rightarrow \tau_{p0} = a_t \tau_{p1} \quad (3.45)$$

Sustituyendo la ecuación (3.45) en las ecuaciones (3.41) y (3.42), se obtiene:

$$G'_0 = \frac{\rho_0 RT_0}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2}{1 + \omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2} \quad (3.46)$$

$$G''_0 = \frac{\rho_0 RT_0}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0 a_t \tau_{p1}}{1 + \omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2} \quad (3.47)$$

Multiplicando a ambos miembros de cada ecuación por el factor $\rho_1 T_1$, se obtiene:

$$G'_0 \frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} = \frac{\rho_1 R T_1}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2}{1 + \omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2} \quad (3.48)$$

$$G''_0 \frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} = \frac{\rho_1 R T_1}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0 a_t \tau_{p1}}{1 + \omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2} \quad (3.49)$$

Analizando ambas ecuaciones, es posible observar que los segundos miembros de ambas igualdades son los módulos elástico y viscoso a T_1 , si se realiza el siguiente cambio de variable:

$$\omega_1 = a_t \omega_0 \quad (3.50)$$

con lo que las ecuaciones (3.48) y (3.49) quedan como:

$$G'_0 \frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} = G'_1 \quad (3.51)$$

$$G''_0 \frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} = G''_1 \quad (3.52)$$

Respecto a la viscosidad compleja, ésta se relaciona con los módulos mediante las ecuaciones:

$$\eta_0^* = \frac{\sqrt{\left((G'_0)^2 + (G''_0)^2 \right)}}{\omega_0} \quad (3.53)$$

$$\eta_1^* = \frac{\sqrt{\left((G'_1)^2 + (G''_1)^2 \right)}}{\omega_1} \quad (3.54)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (3.45) y (3.46) la ecuación (3.48) queda como:

$$\begin{aligned} \eta_1^* &= \frac{\sqrt{\left(\left(G'_0 \frac{T_1 \rho_1}{T_0 \rho_0} \right)^2 + \left(G''_0 \frac{T_1 \rho_1}{T_0 \rho_0} \right)^2 \right)}}{a_t \omega_0} = \frac{T_1 \rho_1}{a_t T_0 \rho_0} \frac{\sqrt{\left((G'_0)^2 + (G''_0)^2 \right)}}{\omega_0} = \quad (3.55) \\ &= \frac{T_1 \rho_1}{a_t T_0 \rho_0} \eta_0^* \end{aligned}$$

, ecuación que relaciona la viscosidad compleja medida a dos temperaturas distintas.

En la figura 3.25 se representa de modo esquemático la aplicación del principio de superposición a tres barridos de frecuencias obtenidos a distintas temperaturas ($T_1 < T_2 < T_3$).

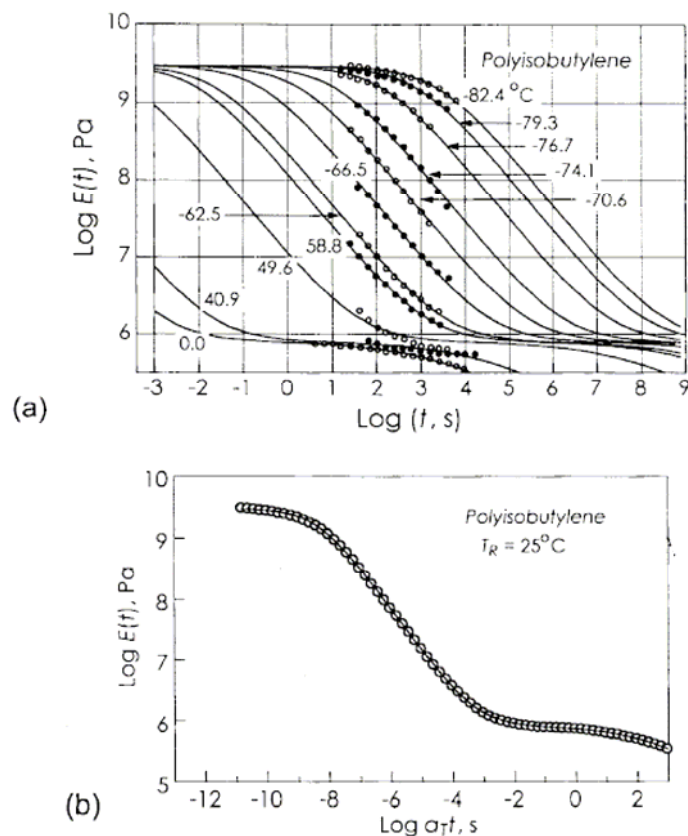


Figura 3.25. Obtención de una curva maestra a partir de barridos de frecuencias obtenidos a distintas temperaturas (Fuente: Shaw, M..T.; MacKnight, W.J.; Introduction to Polymer Viscoelasticity, Ed. John Wiley & Sons, 2005).

Por otra parte, si se escogen dos temperaturas bastante cercanas (en escala absoluta), de forma que se cumple aproximadamente:

$$\frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} \cong 1$$

, las ecuaciones (3.45), (3.46) y (3.49) se reducen a:

$$G'_0 \cong G'_1 \quad (3.56)$$

$$G''_0 = G''_1 \quad (3.57)$$

$$\eta_1^* = \frac{\eta_0^*}{a_t} \quad (3.58)$$

Como se observa en las ecuaciones (3.56) - (3.58), independientemente del factor a_t , aplicado a las frecuencias, para dos temperaturas bastante próximas no es necesario aplicar ninguna corrección a los módulos, pero sí a la viscosidad compleja, a la cual hay que dividir por a_t .

Concluyendo, los valores de los módulos elástico y viscoso, obtenidos a una temperatura T_0 , pueden ser comparados con los valores de dichos módulos obtenidos a otra temperatura T_1 , siempre y cuando, se lleve a cabo un desplazamiento en la escala de las frecuencias correspondientes a T_0 , en un factor de a_t de acuerdo con la ecuación (3.50) y se corrijan los módulos (si es necesario aplicar las ecuaciones (3.51)-(3.52)). Así, los módulos o la viscosidad compleja en T_0 a una frecuencia ω_0 pueden ser empleados para calcular los valores que deberían tener a T_1 con una frecuencia $a_t \omega_0$; analizando más profundamente este hecho es posible llegar a la conclusión de una reducción en frecuencia (por ser $a_t < 1$, y por tanto $\omega_1 < \omega_0$) puede producir el mismo efecto en el polímero que un aumento en la temperatura, ya que los nuevos módulos calculados corresponden a una temperatura mayor (T_1), lo cual establece el *principio de superposición tiempo-temperatura-frecuencia*.

Independientemente del principio de superposición, los módulos disminuyen paulatinamente con la frecuencia de la oscilación (sin tener en cuenta la presencia de transiciones que puedan ejercer cierta influencia sobre el módulo viscoso) y la viscosidad compleja tiende a aumentar al disminuir la frecuencia de la oscilación; esta evolución nada tiene que ver con el principio de superposición, sino con el hecho de que al aumentar el esfuerzo aplicado, los módulos aumentan, puesto que al fin y al cabo es una relación entre el esfuerzo y la deformación, mientras que la resistencia a ser deformado (viscosidad compleja) tiende a disminuir. Una aplicación errónea del principio de superposición nos llevaría a afirmar: " los módulos disminuyen al disminuir la frecuencia de la oscilación por que una reducción de la frecuencia produciría el mismo efecto que un aumento en la temperatura, pero la viscosidad no cumple el principio de superposición no lo cumple, ya que aumenta cuando disminuye la frecuencia de la oscilación, comportamiento contrario al que se observa al aumentar la temperatura". Esta afirmación no es cierta, ya que los

módulos disminuyen, no como consecuencia del principio de superposición, sino de la tendencia que tienen a disminuir cuando disminuye el esfuerzo aplicado, tal y como se ha comentado anteriormente.

Si se desea explicar los valores medidos de dos módulos o viscosidades complejas cualesquiera a dos frecuencias distintas deberían tenerse en cuenta las ecuaciones (3.45),(3.46) y (3.49), estudiando la equivalencia entre la temperatura y la frecuencia. Sin embargo, el principio de superposición se puede aplicar de una forma cualitativa a los módulos, siendo capaz de explicar de forma paralela la posición relativa de ambos módulos en una escala de frecuencias o en una escala de temperaturas, pero prescindiendo en todo momento de los valores numéricos en cada caso.

3.3.6. Relación entre funciones materiales: La regla de Cox-Merz.

Cuando la velocidad de cizalla y la frecuencia de la oscilación tiende a cero se suele cumplir:

$$\eta^*(\omega)\Big|_{\omega \rightarrow 0} = \eta^*(\dot{\gamma})\Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \cong \eta_0 \quad (3.59)$$

Aunque carece de base teórica, este hecho es extrapolado satisfactoriamente en un gran número de sistemas, en los que se suele cumplir que la viscosidad y la viscosidad compleja son idénticas funciones de la velocidad de cizalla y de la frecuencia de la oscilación:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})\Big|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (3.60)$$

De esta forma, es posible a partir de ensayos oscilatorios obtener las curvas de flujo de materiales poliméricos cuando no se dispone de un viscosímetro e incluso en un mayor intervalo de velocidades de cizalla, que difícilmente podrían ser conseguidos con un único tipo de viscosímetro.

Al margen de la regla de Cox-Merz, también habría que resaltar la **relación de Greissle's**, cuyo estudio será postergado hasta el tema correspondiente a la viscosidad

extensional al igual que la relación de **Laun**, que se describirá cuando se introduzca el concepto de esfuerzo normal.

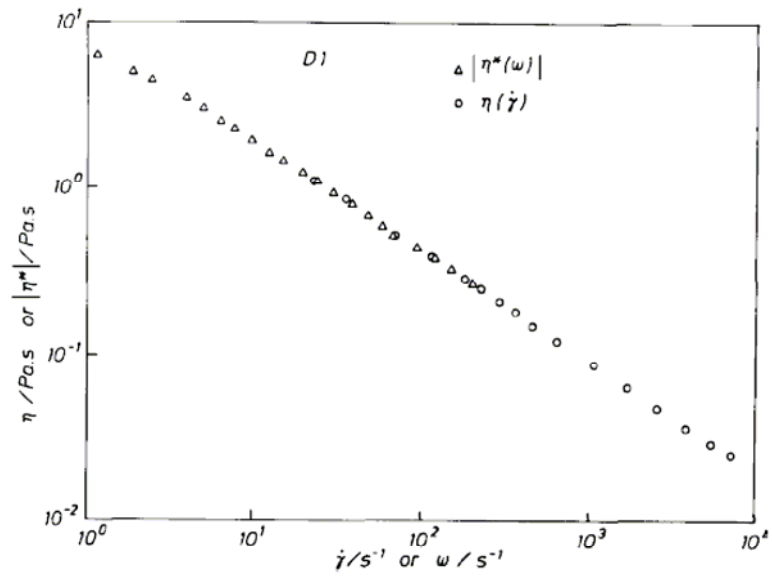


Figura 3.26. Ejemplo de aplicación de la regla de Cox-Merz. (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E.; Walters F. R. S., K.; *An introduction to rheology*, Ed. Elsevier 1989).