



2
2ej
UNIVERSIDAD NACIONAL

AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"REOLOGIA DE ELASTOMEROS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A

NORMA ARCELIA ALCANTAR ZAMORA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN
MEXICO, D.F.**

1993



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

1) INTRODUCCION	1
11) OBJETIVOS	3
CAPITULO I. GENERALIDADES	4
I.1 CONCEPTOS BASICOS	4
I.1.2 SUPOSICIONES Y RESTRICCIONES	9
I.2 PROPIEDADES REOLOGICAS	11
I.2.1 FLUJO CORTANTE SIMPLE	11
I.2.2 CLASIFICACION DE MATERIALES	14
I.2.3 LAS LEYES DE NEWTON	16
I.2.4 REOLOGIA Y MECANICA DE FLUIDOS	17
I.3 COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO DE LOS ELASTOMEROS	20
I.4 MODELOS	22
CAPITULO II. ANTECEDENTES	25
II.1 FUNDAMENTOS	25
II.2 SINTESIS	27
II.3 CARACTERIZACION	31

CAPITULO III. MODELO DE MAXWELL	37
III.1 UN MODELO MECANICO	37
III.2 APLICACIONES DEL MODELO DE MAXWELL	44
CAPITULO IV. MODELO DE ROUSE	58
IV.1 TEORIAS MOLECULARES	58
IV.1.1 MODELO MASA-RESORTE	58
IV.2 MODELO DE ROUSE	63
IV.3 COMPARACION DE PREDICCIONES TEORICAS DEL MODELO DE ROUSE CON DATOS EXPERIMENTALES	86
CAPITULO V. MODELO DE DOI Y EDWARDS	105
V.1 MODELO DEL TUBO	105
V.1.2 REPTACION	113
V.2 TEORIA MOLECULAR PARA LA VISCOELASTICIDAD DE LIQUIDOS POLIMERICOS	125
V.2.1 MODELO DEL TUBO EN SOLUCIONES CONCENTRADAS DE POLIMEROS Y POLIMEROS FUNDIDOS	125
V.2.2 VISCOELASTICIDAD LINEAL	129
V.3 COMPARACION DE RESULTADOS TEORICOS CON EXPERIMENTALES	141

CAPITULO VI. ANALISIS DE RESULTADOS	165
VI.1 RESUMEN DE LOS MODELOS	165
VI.1.1 MODELO DE MAXWELL	165
VI.1.2 MODELO DE ROUSE	166
VI.1.3 MODELO DEL TUBO	168
VI.2 COMPARACION ENTRE LOS TRES MODELOS	170
CAPITULO VII. CONCLUSIONES	172
CAPITULO VIII. GLOSARIO	176
CAPITULO IX. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	180

1) INTRODUCCION

En la vida diaria tenemos contacto con diferentes materiales que utilizamos para desarrollar cualquier actividad, pero nos damos cuenta que de acuerdo con las propiedades que estos materiales muestren, tendrán un fin específico. Unos de estos materiales son los polímeros, que son *macromoléculas (compuestos químicos constituidos de un gran número de átomos)* con diversas propiedades químicas, físicas, mecánicas y dinámicas, entre ellas las propiedades elásticas y viscosas. Los polímeros incluyen a los plásticos, elastómeros y fibras, y juegan un papel muy importante en la Química, Biología, Física e Ingeniería.

Los polímeros son muy útiles porque presentan características especiales, pero la forma en que se comportan es compleja. Debido a estas características, no es trivial la manera de explicar su comportamiento. Por lo que a lo largo de las décadas se han desarrollado infinidad de modelos con el fin de explicar su comportamiento.

Una clase de polímeros, como se mencionó con anterioridad, son los elastómeros. Estos materiales presentan propiedades predominantemente elásticas y eso hace que su utilización sea enorme en el mundo. Este trabajo está abocado a explicar la dinámica de elastómeros fundidos utilizando modelos teóricos desarrollados para explicar el comportamiento de estos. Los modelos que tomamos en consideración, son tres; uno es de naturaleza mecánica (*modelo de Maxwell*) y dos son de naturaleza molecular (*modelo de Rouse y modelo de Doi y Edwards*). Estos modelos proveen de valiosa información acerca de su comportamiento y su estructura como se

muestra a lo largo de este trabajo de tesis.

La estructura que presenta este trabajo es la siguiente, primero se muestra una introducción acerca de los fundamentos de la Reología y la viscoelasticidad. Una vez que se dan las bases, se explica como se obtuvieron los elastómeros que se analizan en este trabajo. Después se muestra la forma en que se realizó el análisis teórico. Este análisis consiste en presentar la teoría de cada modelo que se estudia seguido de su aplicación con los datos experimentales. Hecho esto, se muestra una comparación de los resultados que con cada modelo se obtiene, y finalmente se concluye de acuerdo a las propiedades que muestran, la posible estructura de estos elastómeros.

11) OBJETIVOS

1) Caracterizar reológicamente cuatro elastómeros obtenidos a partir del polibutadieno.

2) Explicar el efecto de las modificaciones y/o funcionalizaciones en las propiedades reológicas y en la estructura molecular.

3) Cuantificar relativamente el efecto las modificaciones y/o funcionalizaciones via estudios reológicos.

4) Proponer modelos mecánicos y moleculares para poder predecir la estructura conformacional de estos elastómeros.

5) Distinguir el efecto de la estructura conformacional en sus propiedades reológicas.

6) Apreciar las ventajas y desventajas de los polibutadienos modificados y/o funcionalizados, de otro sin cambios.

CAPITULO I. GENERALIDADES

I.1 CONCEPTOS BASICOS

El objetivo de este capítulo es mostrar las definiciones clásicas, así como su significado físico y matemático, de los términos básicos y las variables que se manejan a lo largo de este trabajo de tesis.

Empezaré por explicar el tema de la tesis que es "Reología de Elastómeros". La definición clásica de reología es la siguiente:

"es la ciencia de la deformación y el flujo de materia"^[15]

específicamente lo que concierne a las propiedades de la materia, las cuales determinan cómo se deforma o fluye cuando ésta está sujeta a una fuerza externa o sistemas de fuerzas^[15]. De tal manera que se utiliza en el estudio de las propiedades materiales de los gases, líquidos, plásticos, sustancias asfálticas y materiales cristalinos entre otros.^[16]

Este trabajo está dedicado al estudio de los elastómeros, y en especial al *polibutadieno*. Este es un polímero que se clasifica como "polímero cuya cadena sólo contiene átomos de carbono"^[18]. El monómero (2-buteno) es de cuatro átomos de carbono y contiene un doble enlace (insaturación). Este sufre reacciones de adición en el doble enlace o por

regresa a su forma y tamaño original cuando éste cesa, y si el esfuerzo es lo suficientemente grande puede llegar a romperse. Sin embargo, estos materiales se ablandan por calentamiento y en este estado es posible procesarlos.

Un concepto que se maneja ampliamente es el referirse a un alto contenido de grupos vinilos, es decir, un grupo no insaturado que contiene —CH=CH—.

En este trabajo se analizan cuatro elastómeros. Estos tienen como base al polibutadieno; tres de ellos están modificados y/o funcionalizados. Esto es, uno se modificó en la síntesis provocando que formara un alto contenido de grupos vinilos, otro tiene insertado un grupo funcional en la cadena principal y a otro se le alteró de las dos formas, es decir, tiene un grupo funcional y alto contenido de grupos vinilos. Por lo tanto, estas modificaciones que sufrió el polibutadieno hacen que cada elastómero muestre propiedades viscoelásticas diferentes. La forma en como se sintetizaron está explicada en el siguiente capítulo. Así, este trabajo de tesis se aboca a explicar la reología de estos elastómeros.

Por otro lado, la *reología* es comúnmente clasificada como una rama de la *mecánica*, ya que se aplican las leyes básicas de ésta para predecir las propiedades reológicas. La aplicación de estas leyes para determinar las fuerzas físicas que causan movimiento son materia de la *dinámica*. De tal forma que la cantidad Física que representa estas fuerzas es el *esfuerzo*, el cual es considerado como la *variable dinámica primaria*. El *esfuerzo* representa una concentración de fuerza sobre una superficie. Dado que la

fuerza y la superficie tienen dirección y magnitud características, existe un número de componentes direccionales del esfuerzo. La representación general que incluye o implica todos estos componentes es denotado como el *tensor de esfuerzo*.

Todos los materiales que se someten a un esfuerzo dado se deforman, ya sea en mayor o menor extensión. Si el material es un fluido, éste puede ser deformado continuamente o fluir. La *cinemática* se encarga de hacer una descripción del estado de deformación o movimiento, las *variables primarias cinemáticas* son la deformación y la rapidez de deformación. La deformación es la medida de la tensión a la que está sujeto el material, siendo esencialmente un desplazamiento relativo (adimensional). Así, la deformación es determinada por gradientes de desplazamiento, y la rapidez de deformación por gradientes de velocidades. Estas son también cantidades tensoriales que se representan por *el tensor deformación* y *el tensor rapidez de deformación*.

La relación específica entre un esfuerzo aplicado y una deformación resultante es una función única del material. Esta función define las propiedades reológicas del material que son expresadas en términos de funciones materiales, y utiliza los componentes específicos del esfuerzo y deformación o rapidez de deformación; o en términos de ecuación constitutiva también llamada ecuación reológica de estado, la cual es una relación analítica entre los tensores de esfuerzo y deformación. Así, una ecuación constitutiva representa modelos idealizados que predicen las respuestas del material.

En este trabajo, se analizan algunos modelos que mediante parámetros específicos o propiedades materiales predicen total o parcialmente el comportamiento del material, asimismo que este comportamiento sea consistente con las funciones determinadas experimentalmente.

En la siguiente figura se muestra la correspondencia entre las fuerzas físicas, deformación y cantidades matemáticas del esfuerzo y deformación. Además se indica que la relación funcional entre el esfuerzo y la deformación, representada por la función material o ecuación constitutiva, es una propiedad que depende únicamente del material.

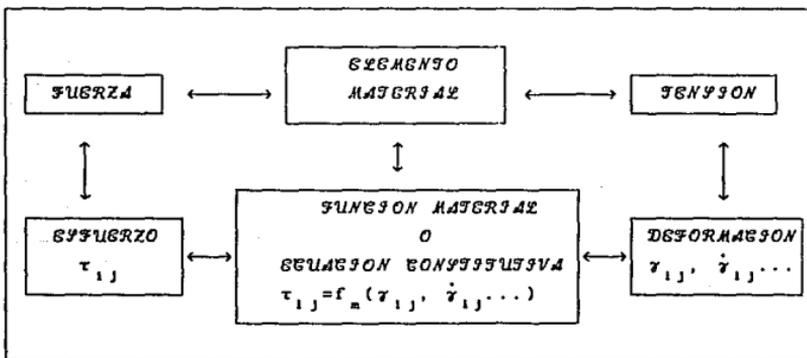


Figura 1. Relación física y matemática entre la fuerza, deformación y propiedades materiales.

1.1.2 SUPOSICIONES Y RESTRICCIONES

Primero es necesario definir cuáles son las suposiciones inherentes y las restricciones en los sistemas materiales a considerar en este trabajo.

Una de las suposiciones más importante en la formulación de ecuaciones constitutivas es considerar que el material es *continuo*, es decir, considerar que las propiedades de los elastómeros son continuas en cada punto dentro de estos, que no se presentan discontinuidades de un punto a otro. Por lo tanto siguen las leyes de la mecánica continua.

Una segunda suposición es considerar *homogeneidad*, es decir, considerar que las propiedades de los materiales son las mismas en todas partes del sistema. Esto es, una distribución uniforme dentro del material.

Otra suposición no menos importante es hacer que las propiedades del material sean *isotrópicas*. Una cantidad isotrópica es la misma en cualquier dirección desde un punto dado en el sistema. Por el contrario, se considera que anisotropía implica una dependencia sobre la dirección u orientación. Por ejemplo, el agua es un material isotrópico, ya que sus propiedades como la viscosidad no dependen de la dirección u orientación del esfuerzo. Sin embargo, la madera es un material anisotrópico, dado que propiedades como el esfuerzo de cedencia y la conductividad térmica difieren si son medidas en dirección de la veta o en contra de ésta.

Otra consideración es la que se refiere a la forma de fluir del

material cuando las propiedades se midieron, es que se tenía régimen laminar. Esto es, considerar que las fuerzas intermoleculares (manifestadas como fuerzas viscosas) entre los elementos o partículas materiales en un fluido en movimiento son substancialmente más importantes a las fuerzas inerciales, es decir, los elementos adyacentes se deslizan suavemente unos entre otros moviéndose en una misma línea a una velocidad muy baja. Por otro lado, el flujo laminar nos libra de tener que considerar inestabilidades en el flujo.

También se considera que se ha alcanzado régimen permanente.

Finalmente se considera que se tienen sistemas isotérmicos, debido a que todas las propiedades del material varían con la temperatura y no es el objetivo de este trabajo hacer una caracterización con respecto a esta dependencia.

I.2 PROPIEDADES REOLOGICAS

I.2.1 FLUJO CORTANTE SIMPLE

Al aplicar la deformación más simple que es *cortante simple*, resulta fácil aprender acerca de cómo calcular propiedades reológicas. La característica más trascendental de ésta es que el tensor de deformación cortante o rapidez de deformación tiene sólo un elemento diferente de cero. El cual es uniforme en todo el material (homogéneo). La manera de desarrollar este flujo es mediante platos paralelos que contienen un material entre ellos, donde uno de ellos está en movimiento y el otro inmóvil. Debido a esta geometría existe una fuerza F actuando paralelamente al plato (Figura 2). La fuerza F actuando sobre el plato que cuenta con un área A produce el esfuerzo cortante

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Este esfuerzo es uniforme sobre el material en flujo estacionario, esto se puede comprobar al realizar un balance de fuerzas en dirección horizontal de acuerdo a como van las supuestas láminas que se forman por el flujo.

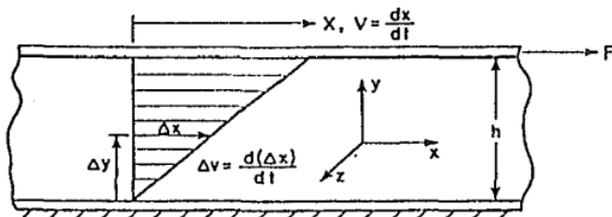


Figura 2. Flujo cortante simple.

El desplazamiento del plato superior ocasiona desplazamientos relativos de todos los elementos del material en la dirección x . Si el desplazamiento de un elemento localizado a una distancia Δy y Δx (Figura 2), la deformación al corte viene dada por

$$\gamma = \frac{\Delta x}{\Delta y} \quad (2)$$

Las propiedades mecánicas del material definen una relación única entre el esfuerzo y la deformación. Así que, las propiedades son independientes de la posición. En régimen permanente la distribución del esfuerzo es homogénea y requiere que la deformación también sea homogénea en estas condiciones.

Dado que un esfuerzo constante es ejercido sobre el plato para moverlo, este esfuerzo se difunde hacia el fluido para hacer que también tenga una velocidad constante, v . Esta deformación puede ser descrita por la rapidez de cambio de la deformación al corte, denotada también como la rapidez de deformación o rapidez de corte¹. Si la velocidad de la posición

¹ Más adelante haremos una distinción entre la rapidez de deformación y la

Δy es Δv, la rapidez de corte es

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta x}{\Delta y} \right) = \frac{1}{\Delta y} \frac{d\Delta x}{dt} = \frac{\Delta v}{\Delta y} = \frac{v}{h} \quad \text{I(3)}$$

Con un plato moviéndose a velocidad constante, el gradiente de velocidades en cortante simple es también constante (uniforme), y es idéntico a la ecuación I(3). Así la deformación al corte (ecuación I(2)) es idéntica al gradiente de desplazamientos, y la rapidez de corte es el gradiente de velocidades, siendo ambas homogéneas para un material homogéneo en cortante simple a régimen permanente.

Estos conceptos de deformación cortante y rapidez de corte pueden ser extendidos directamente a cualquier deformación, si es homogéneo o no. Esto es, las expresiones I(2) y I(3) se reducen a lo siguiente cuando Δy se aproxima a cero

Deformación

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad \text{I(4)}$$

Rapidez de deformación

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad \text{I(5)}$$

Así, la deformación al corte o rapidez de deformación se puede definir en cualquier punto dentro de un medio continuo en términos del desplazamiento o del gradiente de velocidades evaluado en cualquier punto.

rapidez de corte, con respecto a deformaciones más generales.

1.2.2 CLASIFICACION DE MATERIALES

Los materiales pueden ser clasificados reológicamente con respecto al comportamiento que presentan al deformarlos. Se han desarrollado varias expresiones para el esfuerzo y la deformación que son características de ciertas clases de materiales. Estas expresiones representan modelos idealizados que definen estos materiales, pero no garantizan reproducir exactamente el comportamiento real. Sin embargo, algunos de ellos sí representan adecuadamente el comportamiento de muchos materiales con bastantes aplicaciones prácticas. Un cuadro sobre la clasificación general de los materiales cuando son sometidos a una deformación cortante simple se muestra en la figura 3. Como se puede observar en esta figura existe una clasificación que agrupa los materiales que no son ni sólidos ni fluidos, esto se debe a que dichos materiales presentan propiedades características de ambos y son estos materiales en los que la reología tiene un gran interés. En general, un fluido es aquel que puede estar bajo deformación continua y no presenta ruptura cuando está sujeto a un esfuerzo constante anisotrópico, mientras que un sólido generalmente asume una configuración estática de equilibrio bajo tales condiciones^[15]. Sin embargo, para los materiales viscoelásticos es difícil formular una definición, ya que el comportamiento descrito anteriormente para los fluidos y los sólidos es relativo, puesto que depende del tiempo característico requerido por el material para responder a un cambio en el esfuerzo y la deformación relativa a la escala de tiempos de observación, y también de la magnitud del esfuerzo o la deformación. Por ejemplo, algunos materiales como "la boligoma" pueden ser fraccionados como los sólidos si están sujetos repentinamente a esfuerzos grandes, mientras que también pueden fluir

libremente como un líquido cuando son sujetos a un esfuerzo constante de baja o moderada magnitud. Estos materiales exhiben propiedades especiales de flujo y difieren enormemente con respecto a las que muestran los fluidos newtonianos, tales características pueden incluir no-linealidad, dependencia de los esfuerzos normales desarrollados en otra dirección al flujo y una dependencia con respecto al tiempo característico de estos, entre otras.

Sólido rígido (Euclídeano) $\gamma = 0$	S ó l i d o
Sólido elástico lineal (Hookeano) $\tau = G\gamma$ G es una constante	
Sólido elástico no-lineal $\tau = G(\gamma)\gamma$	
Viscoelástico $\tau = f(\gamma, \dot{\gamma}, t, \dots)$	{ Lineal No-lineal
Fluido viscoso no-lineal (No-Newtoniano) $\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$	F l u i d o
Fluido viscoso lineal (Newtoniano) $\tau = \mu\dot{\gamma}$ μ es una constante	
Fluido no viscoso (Pascalliano) $\tau = 0$	

Figura 3. Clasificación de materiales en una deformación cortante simple.

1.2.3 LAS LEYES DEL MOVIMIENTO DE NEWTON

Es posible medir directamente las fuerzas y desplazamientos que se usan para calcular el esfuerzo y la deformación (o rapidez de deformación) en algún punto dentro del material en flujo cortante simple. Sin embargo, generalmente se introduce al material dentro de un sistema que mide indirectamente las fuerzas y desplazamientos que corresponden al esfuerzo y la deformación (o rapidez de deformación) en un punto específico del sistema (viscosímetros). De igual manera, estas fuerzas y desplazamientos no pueden ser determinados únicamente de las propiedades reológicas de los materiales, en cada caso, es necesario aplicar las leyes de la mecánica para relacionar las propiedades reológicas con las fuerzas y desplazamientos medibles. Estas son las leyes del movimiento de Newton⁽¹⁵⁾.

Es necesario enfatizar que las leyes del movimiento de Newton incluyendo la ecuación general de movimiento, se aplican para cualquier sistema sin hacer caso de la naturaleza del material. Así también, se utilizan para determinar un comportamiento específico del material en un sistema dado, como por ejemplo, determinar la rapidez de flujo para un gradiente de presiones. De tal forma que la aplicación de las leyes para determinar el comportamiento de un cierto fluido en un sistema dado, es el objetivo de la *mecánica de fluidos*.

1.2.4 REOLOGIA Y MECANICA DE FLUIDOS

Estos dos campos de estudio están íntimamente relacionados, ya que ambos utilizan las mismas cantidades medibles, leyes básicas y ecuaciones. Pero la diferencia principal es el objetivo de cada una de ellas, por ejemplo, si se tiene flujo laminar en una tubería, la *reología* y la *mecánica de fluidos* consideran en su análisis lo siguiente,

1. Las leyes del movimiento de Newton, por ejemplo, las ecuaciones de movimiento, que se aplican al sistema junto con las condiciones a la frontera.

2. Las propiedades reológicas del material; por ejemplo, una ecuación constitutiva o función material.

3. Los datos medibles que representan las fuerzas y los desplazamientos característicos del sistema y del material; por ejemplo, la caída de presión y la rapidez de flujo del fluido en una tubería.

Pero dichos campos los relacionan de diferente manera. El objetivo de la *mecánica de fluidos* es el predecir las relaciones entre las fuerzas y desplazamientos característicos, teniendo un conocimiento de las ecuaciones de movimiento y las propiedades reológicas del fluido; como se ilustra en la Figura 4,



Figura 4. Objetivo de la mecánica de fluidos.

En contraste, el objetivo de la reología es la determinación de las propiedades reológicas del material, partiendo de las ecuaciones de movimiento y los valores característicos medibles de las fuerzas y desplazamientos; como se ilustra en la Figura 5,

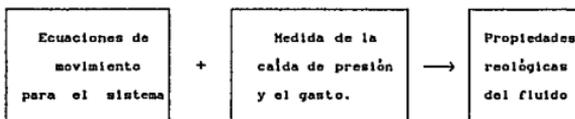


Figura 5. Objetivo de la reología.

Por lo tanto, la mecánica de fluidos no puede alcanzar su objetivo sin utilizar los resultados de la reología, y los reólogos no pueden alcanzar sus objetivos sin hacer uso de los principios de la mecánica de fluidos.

Las propiedades reológicas de un material son funciones únicas del mismo, y están definidas por una relación entre el esfuerzo y la deformación asociados con un elemento específico del material. Ambos, el ² para el fluido en el sistema.

esfuerzo y la deformación, son cantidades que son representadas por *tensores*, aunque el término preciso es *tensores de segundo orden*⁽¹⁵⁾. La descripción general de *tensor* incluye a un amplio rango de cantidades matemáticas de varios órdenes como escalares, vectores, etc. De tal forma que una descripción general y completa de las propiedades reológicas, depende de las características y propiedades de los tensores.

1.3 COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO DE LOS ELASTOMEROS

Un material viscoelástico presenta tanto propiedades elásticas como propiedades viscosas. Estas varían entre las propiedades que puede presentar un sólido elástico, y las propiedades que pueden presentar los líquidos viscosos. En este trabajo se abarca únicamente lo que corresponde a la parte de viscoelasticidad lineal, ya que las deformaciones que se manejan son pequeñas.

El comportamiento viscoelástico se define como una combinación de características viscosas y elásticas en las que se almacena y disipa energía. Este puede ser explicado como una combinación de la teoría de la elasticidad (gobernada por la ley de Hooke) y de la teoría hidrodinámica (gobernada por la ley de Newton). En la primera, el esfuerzo es proporcional a la deformación e independiente de la rapidez de deformación, es decir, un material puramente elástico desarrolla esfuerzos que solamente son función de la deformación instantánea. En la segunda el esfuerzo es directamente proporcional a la rapidez de deformación e independiente de la deformación misma, es decir, los esfuerzos internos son función únicamente de la velocidad de deformación instantánea. Por lo tanto, los materiales viscoelásticos son aquellos que al aplicarles un esfuerzo se deforman elásticamente, aunque fluyen ligeramente.

Los elastómeros son considerados como materiales viscoelásticos. En estos materiales los esfuerzos internos son funciones no sólo de la deformación y de la rapidez de deformación, sino también de su historia, es

decir, de las deformaciones que haya sufrido previamente a la deformación que se estudia. Por esta razón, a los materiales viscoelásticos se les denomina materiales con memoria, ya que las deformaciones que se les han aplicado con anterioridad influyen en el estado presente del esfuerzo. En los materiales reales, la historia de deformaciones más reciente es la más importante, por lo que su memoria se va desvaneciendo.

Las funciones viscoelásticas que se considerarán en este trabajo son dependientes únicamente del tiempo, e independientes de la magnitud del esfuerzo o de la deformación. Esta es una de las características principales de la linealidad de la teoría viscoelástica.

La descripción de las propiedades dependientes del tiempo de los materiales viscoelásticos implica de ciertas relaciones entre el esfuerzo y la deformación que están asociadas a un elemento material en un determinado período de tiempo. Pero si la deformación se define en términos de gradientes de desplazamientos con respecto a un punto de referencia, las propiedades materiales se definen en términos de los elementos materiales que permanecen en una posición fija a un tiempo dado.

1.4 MODELOS

Un enfoque clásico para la descripción de las respuestas de los materiales que exhiben un comportamiento viscoso y elástico, se fundamenta en realizar una analogía con la respuesta de ciertos elementos mecánicos. A los modelos que utilizan estos principios se les conoce con el nombre de *modelos mecánicos*¹⁹¹.

El comportamiento que predice un modelo mecánico es aquél con un número dado de elementos elásticos (representados por resortes) y elementos viscosos (representados por amortiguadores³). Este tipo de modelos combina elementos que representan propiedades viscosas y elásticas puras. Por supuesto que el planteamiento de tales modelos es una idealización de la realidad, pero se usan para representar el comportamiento de materiales reales y afortunadamente casi siempre funcionan los modelos.

Los modelos que se construyen a partir de elementos viscosos lineales (Newtoniano) y elementos elásticos lineales (Hookeano) representan el comportamiento viscoelástico lineal. Dado que los materiales reales muestran un comportamiento no-lineal cuando son sometidos a grandes deformaciones, el rango de tales modelos queda definido en la región de pequeños desplazamientos; pero tal condición no es adecuada en la predicción del comportamiento de los materiales reales. Para tratar de resolver este problema se redefine la deformación de tal manera que describa la deformación del elemento moviéndose en el tiempo de un lugar a otro.

³ Análogamente a tener un pistón moviéndose en aceites.

Los elementos clásicos que representan el comportamiento viscoso y elástico son el *resorte* y el *amortiguador*, como se mencionó con anterioridad. Para el *resorte*, la fuerza aplicada a éste es directamente proporcional a su desplazamiento, siendo la constante de proporcionalidad, la constante elástica K . Si se supone que la fuerza aplicada es análoga al esfuerzo (τ) y el desplazamiento es análogo a la deformación (γ), entonces el resorte es un material elástico Hookeano con una constante elástica que es el módulo de corte, G_0 (Figura 6a). Para el *amortiguador*, la fuerza que actúa sobre éste es proporcional a la extensión resultante; si éstas son análogas al esfuerzo cortante y a la rapidez de corte respectivamente, entonces el amortiguador contiene a un fluido Newtoniano. El factor de proporcionalidad en este caso es la viscosidad Newtoniana (μ) (Figura 6b). El amortiguador es considerado con extensión infinita y sin rozamiento alguno, así que es posible un desplazamiento continuo (flujo).

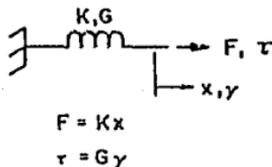


Figura 6a. Representación del elemento elástico.

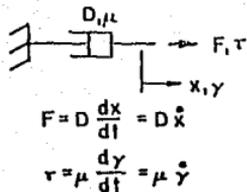


Figura 6b. Representación del elemento viscoso.

Como se mencionó anteriormente, se han propuesto modelos basados en variadas combinaciones de resortes y amortiguadores^[9], para representar el comportamiento reológico de materiales viscoelásticos, particularmente la de los elastómeros.

CAPITULO II ANTECEDENTES

II.1 FUNDAMENTOS

En este trabajo se determina el comportamiento de elastómeros recién sintetizados y de gran interés en la industria hulera; cuyo uso dependerá de las propiedades que presenten. Es por eso que nos interesa caracterizarlos reológicamente y encontrar un modelo que sea capaz de predecir sus propiedades.

El comportamiento reológico que presentan estos elastómeros depende de su micro y macroestructura, así como de su composición. Es por esto que en este capítulo se explicará brevemente la manera en que fueron obtenidos los elastómeros y los datos experimentales de propiedades que se analizan. De tal manera que una vez que se conozca la composición de estos, se podrá explicar su comportamiento y sus propiedades por medio de dos tipos de teorías: una de origen "mecánico" que usa elementos mecánicos y que se conoce como "El modelo de Maxwell"; y otras teorías que se basan en el uso de parámetros moleculares, y que son "El modelo de Rouse" y "El modelo de Doi y Edwards".

Toda la información de este capítulo acerca de la síntesis y la caracterización, así como las materias primas para sintetizarlos, fueron proporcionadas por industrias Negromex, S. A. de C. V. (INSA)⁽²⁰⁾.

II.2 SINTESIS

Estos elástomeros tienen como polímero base al polibutadieno, es decir, al polibutadieno se le modifica y/o funcionaliza de tal forma que sus propiedades cambian significativamente. Los polibutadienos de este estudio fueron obtenidos via solución aniónica, utilizando ciclohexano como disolvente y *n*-butillitio [*n*-BuLi] como iniciador. Para lograr la modificación del polibutadieno se utilizó tetrametiletilendiamina [TMEDA] y como grupo funcional a la 4,4',bis-(dietilamino)-benzofenona [DEAB]^[20] (ver figura 1)^[21].

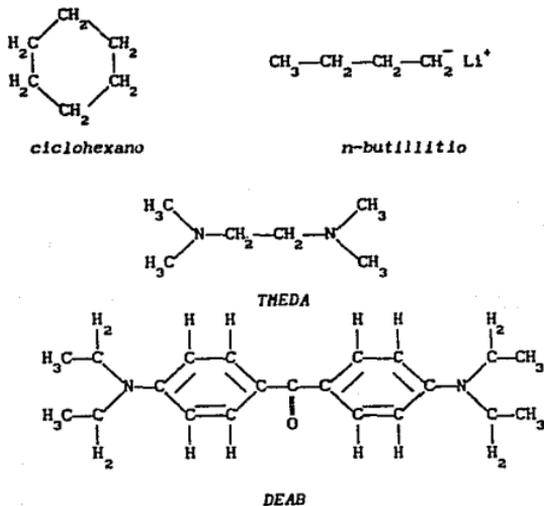


Figura 1. Estructura química de los compuestos utilizados en la síntesis de los elástomeros.

Esta molécula tiene un poder solvatante fuerte y debido a esta característica produce efectos importantes en la estructura de pares iónicos, sin modificar las propiedades dieléctricas del medio. En este caso la *TMEDA* solvata a los pares iónicos externamente logrando cambios importantes en la microestructura, es decir, envuelve al Li^+ y provoca que la rapidez de formación de enlaces tipo vinilos aumente respecto a la velocidad de los otros dos tipos de enlace (cis y trans). El resultado es un aumento en el contenido de grupos vinilos.

La molécula *DEAB* funge como grupo funcional que se adiciona a las cadenas del polibutadieno. Esta adición ocurre en el grupo cetónico con la formación de un hidróxido y un enlace en la cadena polimérica.

Las materias primas se purificaron como se indica enseguida. Al ciclohexano se le redujo el contenido de humedad y al butadieno se le redujo el contenido de un compuesto que actúa como inhibidor (terbutil catecol, TBC) tratándolos en columnas de alúmina y malla molecular No. 3. La *TMEDA* se purificó por destilación en presencia de LiAlH_4 ; y la *DEAB* se purificó en una columna de sílica gel con acetona como diluyente. Sin embargo, el *n*-BuLi no se purificó por algún proceso, pero sí se le determinó la cantidad de material activo por medio de un proceso de titulación⁽²⁰⁾.

Al momento de realizar cada polimerización, los venenos del sistema eran neutralizados siguiendo un procedimiento establecido en el laboratorio, mediante el cual se permitió controlar el peso molecular del polímero. De esta forma, resultó una distribución de pesos moleculares

estrecha (polidispersidad menor a 1.4). En todos los casos, el polímero fue protonado y protegido con 2,6-di-tert-butil-p-cresol (BHT).

En este análisis, los datos experimentales y los resultados de las predicciones teóricas se denotarán de la manera como se identificaron en el trabajo de síntesis.

Polibutadieno	PB
Polibutadieno funcionalizado con DEAB	PBF
Polibutadieno modificado con TMEDA	PBV
Polibutadieno modificado con TMEDA y funcionalizado con DEAB	PBVF

En la síntesis de cada uno de los polibutadienos estudiados, siempre se mantuvo la relación de disolvente/monómero constante como de 10/1 en volumen. En la tabla II-2 se muestran las cantidades de los materiales utilizados: iniciador (n-BuLi), modificador (TMEDA), funcionalizador (DEBA).

Tabla II-2

Materiales Utilizados

Muestra	<i>n</i> -BuLi mmol	TMEDA mmol	DEAB mmol
PB	0.69	—	—
PBF	0.83	—	0.83
PBV	0.83	1.66	—
PBVF	0.89	1.66	0.83

II.3 CARACTERIZACION

Las técnicas que se usaron para caracterizar los butadienos ya descritos fueron los siguientes:

a) Cromatografía por exclusión de tamaño de partículas (GPC)

Para determinar su distribución de pesos moleculares y el peso molecular promedio

b) Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Para determinar el % de trans y vinilos, así como la funcionalización del polímero

c) Reometría

Para determinar las propiedades reológicas: G' , G'' y η .

Todo esto con el propósito de conocer el efecto del contenido de grupos vinilos y/o del grupo funcional sobre el comportamiento reológico del

material.

En la tabla II-J se muestran los resultados obtenidos de GPC e IR; los resultados de las propiedades reológicas se encuentran ilustradas al final de este capítulo.

Tabla II-4				
Resultados de caracterización por GPC e IR				
Muestra	Vinilos %	Trans %	\bar{M}_n	I_d
PB	8	50	80000	1.02
PBF	8	49	79000	1.02
PBV	70	—	76000	1.01
PBVF	71	—	75000	1.03

Por lo que se refiere al grado de funcionalización vía análisis por IR, no se logró cuantificar el grado de funcionalización debido a que la señal de espectrómetro resultó compleja, en relación con los estándares correspondientes; sin embargo sirvió para evidenciar que hubo cierto grado de inserción del grupo funcional sobre la cadena del polibutadieno.

De acuerdo a esos datos, el PB y el PBF contienen cierto porcentaje de grupos vinilos que se forman de la polimerización del polibutadieno. Este porcentaje es mucho menor al que contienen los otros elastómeros (PBFV y

PBV).

De la información de síntesis y caracterización de estos polímeros que fue proporcionada^[20], cabe destacar algunos datos que pueden ser relevantes en la caracterización reológica de dichos materiales.

1° Prácticamente se trata de polímeros con los mismos pesos moleculares (80000-75000) y polidispersidades. De tal manera que las diferencias en su comportamiento reológico no dependerán de estos parámetros.

2° Se tienen polibutadienos con microestructura diferente tanto no funcionalizados (PB y PBV) como funcionalizados (PBF y PBVF), de manera que se puede investigar el comportamiento reológico de la microestructura en esos dos tipos de polímeros.

Toda la explicación anterior se hizo con el fin de conocer un poco el panorama sobre la síntesis y caracterización de estos elastómeros, pero no es el objetivo de este trabajo ahondar en el conocimiento específico de estas técnicas. De tal forma que tomando los datos experimentales que produjo la prueba reométrica y la información sobre su composición que provino del análisis por GPC e IR, se utilizarán diversos modelos para predecir su comportamiento y propiedades reológicas de tales materiales.

En las figuras 2, 3, 4 y 5, se representan los datos experimentales obtenidos a partir de la prueba reométrica de G' , G'' y η^* con respecto a la frecuencia para los cuatro elastómeros con que se trabajó.

PB

Datos Experimentales

Propiedades Viscoelásticas

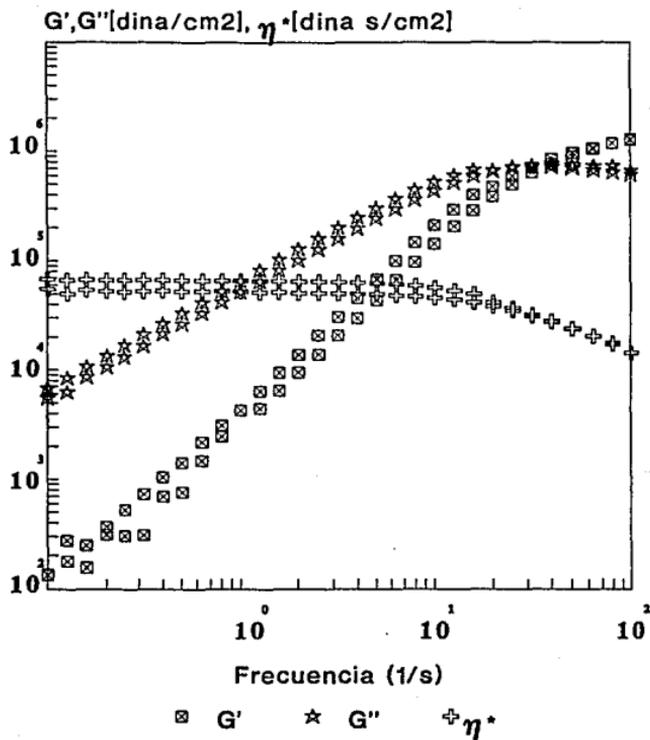


Figura 1
T = 50°C

PBF

Datos Experimentales

Propiedades Viscoelásticas

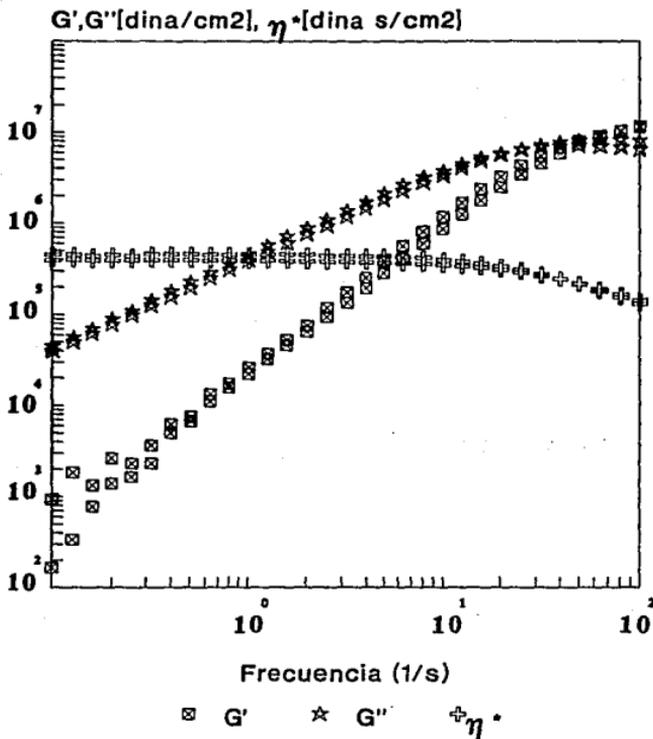


Figura 2

T= 50°C

PBVF

Datos Experimentales

Propiedades Viscoelásticas

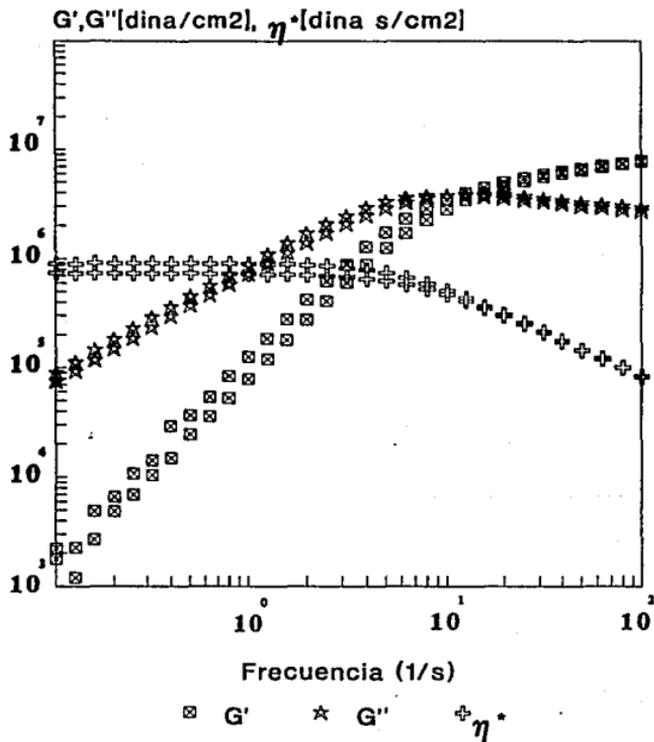


Figura 3
T = 50 °C

PBV

Datos Experimentales Propiedades Viscoelásticas

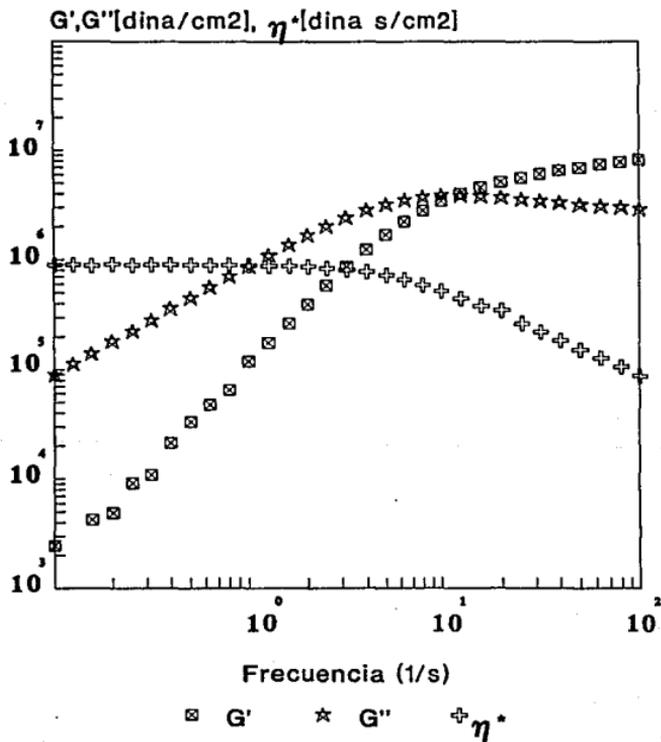


Figura 4
T = 60°C

III. MODELO DE MAXWELL

III.1 UN MODELO MECANICO

El modelo de Maxwell es un modelo mecánico, porque se construye a partir de elementos de naturaleza mecánica (figura 1). Estos elementos son de dos tipos, los elementos elásticos (representados por resortes) y los elementos viscosos (representados por amortiguadores).



Figura 1. Representación del modelo de Maxwell

En este modelo, la fuerza aplicada a los extremos de los elementos es análoga a τ , el desplazamiento relativo de estos corresponde a γ y la rapidez de desplazamiento a $\dot{\gamma}$. Asimismo, al elemento elástico se le asigna una rigidez (fuerza/desplazamiento) equivalente a la contribución de un módulo de corte G_0 , y al elemento viscoso se le asigna una resistencia debida a las fricciones (fuerza/velocidad) equivalente a la contribución de una viscosidad Newtoniana η_0 . Aunque las dimensiones que se le asignan al elemento elástico no corresponden a las que presenta realmente y la

geometría se asemeja más a una extensión en lugar de un corte, matemáticamente se satisface la analogía.

Este modelo se usa para explicar el comportamiento de los materiales viscoelásticos y en particular el de los elastómeros. Para ello, se ha desarrollado una ecuación constitutiva simple que contiene las características viscosas y elásticas combinadas. Con el objeto de obtener esta ecuación es necesario tomar en cuenta la contribución de cada elemento. Así, para calcular la deformación total se toma la suma de las deformaciones para el elemento elástico (γ_r) y el elemento viscoso (γ_v) (figura 2).

$$\gamma = \gamma_r + \gamma_v \quad \text{III(1a)}$$

Por otro lado, se sabe que:

$$\gamma_r = \frac{\tau}{G_0} \quad \text{y} \quad \dot{\gamma}_v = \frac{\tau}{\eta_0} \quad \text{III(1b)}$$

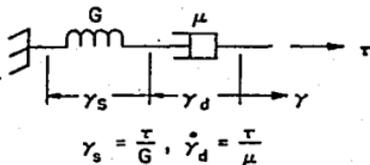


Figura 2. Combinación de elementos mecánicos.

Si diferenciamos con respecto al tiempo la ecuación III(1a), resulta

$$\dot{\underline{\gamma}} = \dot{\underline{\gamma}}_r + \dot{\underline{\gamma}}_v = \frac{\dot{\underline{\tau}}}{G_0} + \frac{\underline{\tau}}{\eta_0} \quad \text{III(2)}$$

y si definimos al tiempo característico del sistema (λ) como la relación entre G_0 y η_0 (el módulo de corte y la viscosidad Newtoniana)

$$\lambda = \frac{\eta_0}{G_0} \quad \text{III(3)}$$

nos queda que la ecuación constitutiva adquiere la siguiente forma

$$\underline{\tau} + \lambda \dot{\underline{\tau}} = \eta_0 \dot{\underline{\gamma}} \quad \text{III(4)}$$

Esta ecuación constitutiva expresada en términos desarrollados, involucra la relación entre el esfuerzo y la rapidez de deformación así,

$$\underline{\tau} + \lambda \frac{d}{dt} \underline{\tau} = 2\eta_0 D \quad \text{III(5)}$$

donde D representa la parte simétrica del tensor gradiente de velocidades ($\dot{\underline{\gamma}}$). Esta expresión es precisamente la ecuación constitutiva para un fluido de Maxwell. Los límites de esta ecuación están marcados por la ley de Newton y la ley de Hooke, es decir, si $G_0 = \infty$ ($\lambda = 0$), entonces el resorte es rígido y la expresión se reduce a la ley de Newton ($\underline{\tau} = \eta_0 \dot{\underline{\gamma}}$). Por el contrario, si $\eta_0 = \infty$ ($\lambda = \infty$), así que el amortiguador es rígido y la expresión se reduce a la ley de Hooke ($\underline{\tau} = G_0 \underline{\gamma}$).

Si la anterior ecuación es la forma diferencial de este modelo, ésta

puede convertirse a su forma integral por medio de la transformada de Laplace,

$$\tau_{1j}(s)(1 + \lambda s) - \lambda \tau_{1j}(0) = 2\eta_0 D_{1j}(s) \quad \text{III(6)}$$

si despejamos τ_{1j} ,

$$\tau_{1j}(s) = \frac{\eta_0}{\lambda} \frac{1}{(s + 1/\lambda)} 2 D_{1j}(s) + \frac{\tau_{1j}(0)}{(s + 1/\lambda)} \quad \text{III(7)}$$

Al regresar al espacio del tiempo (aplicando la transformada inversa) y usando el teorema de convolución, se obtiene^[19]

$$\tau_{1j}(t) = \tau_{1j}(0) e^{-t/\lambda} + 2 \int_{-\infty}^t G_0 e^{-(t-t')/\lambda} D_{1j}(t') dt' \quad \text{III(8)}$$

Aplicando el procedimiento que se realizó en la ecuación III(5) a la ecuación III(4), obtenemos la siguiente expresión para la ecuación constitutiva

$$\tau_{1j}(1 + \lambda s) = \eta_0 \gamma_{1j} s \quad \text{III(9)}$$

dado que $s \rightarrow i\omega$

$$\tau_{1j}(1 + i\omega\lambda) = \eta_0 \gamma_{1j} i\omega \quad \text{III(10)}$$

de esta expresión podemos calcular el módulo complejo haciendo uso de las ecuaciones III(10) y III(3),

$$G^*(i\omega) = \frac{\tau_{11}}{\gamma_{11}} = \frac{i\omega\eta_0}{1 + i\omega\lambda} = \frac{i\omega G_0 \lambda}{1 + i\omega\lambda} \quad \text{III(11)}$$

y multiplicando por el complejo conjugado, sus partes real e imaginaria son:

$$G^*(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad \text{III(12)}$$

$$= \frac{\tau_{11}}{\gamma} = [\tau'(\omega) + i\tau''(\omega)] \quad \text{III(13)}$$

Así, la ecuación III(13) muestra la relación entre el esfuerzo y la deformación, es decir, si consideramos el instante en el cual el vector deformación coincide con el eje real (figura 3).

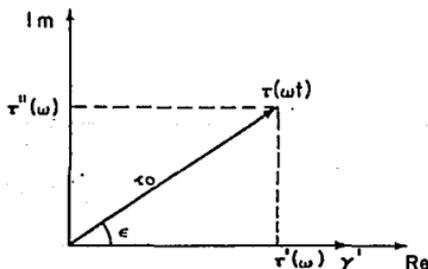


Figura 3. Representación de los componentes del esfuerzo y la deformación en un fenómeno oscilatorio.

¹ El guión superior representa la magnitud de un vector.

También de la ecuación III(13) se observa que τ' ($= \bar{\tau} \cos \epsilon$) representa el componente del esfuerzo "en fase" con la deformación (componente elástico) y τ'' ($= \bar{\tau} \sin \epsilon$) es el componente con 90° "fuera de fase" (componente viscoso). Estas relaciones entre el esfuerzo y la deformación se dan en un fenómeno oscilatorio. Por lo tanto, ésta ecuación también se expresa de la siguiente manera.

$$= \frac{\bar{\tau}}{\gamma} (\cos \epsilon + i \sin \epsilon) \quad \text{III(14)}$$

donde $\epsilon = G'/G''$ y las expresiones que se obtienen para G' y G'' son las siguientes,

$$G' = \frac{G_0 \omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad \text{III(15)}$$

$$G'' = \frac{G_0 \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad \text{III(16)}$$

La expresión III(15) calcula el componente "en fase" (G'), que representa el carácter elástico del material y por lo tanto se le llama módulo de almacenamiento, dado que la energía elástica es almacenada y puede ser recuperada. El componente "fuera de fase" es G'' , éste representa el carácter viscoso y es llamado el módulo de pérdida, ya que la energía viscosa es disipada o perdida como calor.

Un parámetro equivalente más apropiado para fluidos y que está definido en términos de la rapidez de deformación en vez de la deformación misma, es la viscosidad compleja, que se define como⁽¹⁵⁾,

$$\eta^*(i\omega) = \frac{\tau(\omega)}{\dot{\gamma}(\omega)} = \frac{\tau}{i\omega\dot{\gamma}} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad \text{III(17)}$$

la cual se compone de funciones materiales como se muestra a continuación,

$$\eta^*(i\omega) = \frac{G^*}{i\omega} \quad \text{III(18)}$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{III(19)}$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad \text{III(20)}$$

En las expresiones anteriores, η' representa el componente viscoso o "en fase" entre el esfuerzo y la rapidez de deformación; así como η'' representa el componente elástico o "fuera de fase".

Las funciones materiales complejas tales como G^* y η^* proveen la misma información acerca de un material dado, y la manera de seleccionarlas depende únicamente de la preferencia que se tenga. Por ejemplo, es muy común caracterizar las propiedades viscosas por η' y las propiedades elásticas por G' . Nótese que los componentes real e imaginario de estas cantidades son funciones de la frecuencia, y que por lo tanto, la naturaleza de esta dependencia sirve para distinguir la naturaleza viscoelástica del material.

III.2 APLICACIONES DEL MODELO DE MAXWELL

Con el modelo de Maxwell se simula el comportamiento de los elastómeros que en un principio se mencionan. De los datos experimentales se obtienen tres tiempos característicos como se muestra a continuación.

En la figura 4 está representado el punto de cruce entre G' y η'' para uno de los elastómeros que se analizan; también se encuentra en esta misma figura trazada la curva para η' , la cual coincide con la curva de η'' a valores bajos de frecuencia y en el punto de cruce, lo cual indica que en este rango el componente viscoso de η'' domina, por lo que se puede tomar la expresión de η' para calcular el tiempo de relajación viscoelástico utilizando las ecuaciones III(18), III(11), III(15) y III(3),

$$G' = \frac{\eta_0 \lambda \omega^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad \text{y} \quad \eta' = \frac{\eta_0}{1 + \omega^2 \lambda^2}$$

$$G' = \eta'' = \eta_0 \lambda \omega^2 = \eta_0 \quad \text{III(21)}$$

$$\lambda = \frac{1}{\omega^2} \quad \text{III(22)}$$

Así, este punto representa un tiempo característico que indica la relación entre los componentes elásticos (dados por G') y los componentes viscosos (dados por η'). Los valores de este tiempo de relajación para los demás elastómeros se muestran en la *Tabla III-1*.

Otro punto de cruce aparece cuando $G' = G''$, el cual señala un tiempo que se refiere a un equilibrio termodinámico en el material, que indica la misma cantidad de energía elástica que se almacena es disipada como calor (figura 5). Para determinarlo se utilizan las ecuaciones III(15) y III(16), resultando:

$$G' = G'' = G_0 \omega^2 \lambda^2 = G_0 \omega \lambda \quad \text{III(23)}$$

$$\lambda = \frac{1}{\omega} \quad \text{III(24)}$$

Finalmente, en el punto donde $G' = \eta'$ (figura 6), se dá por definición cuando $\omega=1$ y por lo tanto $\lambda=1$ también. Este punto es prueba de que estas dos propiedades se utilizan indistintamente para representar el comportamiento viscoso de un material.

En la *Tabla III-1* se muestran los resultados del ajuste que se realizó con este modelo a los datos experimentales de los elástomeros de interés.

Dado que estos materiales exhiben un comportamiento viscoso y elástico en diferentes grados, existe un indicador que proporciona la viscosidad relativa o la elasticidad natural de un material, relacionando la magnitud del tiempo de relajación con un tiempo característico de observación. A este indicador se le conoce como el número de Deborah, (N_{De})

$$N_{De} = \frac{\lambda}{t_e} \quad \text{III(25)}$$

En cualquier sistema físico, t_e representa la escala de tiempo en la cual

ocurren cambios significativos; por ejemplo, si a un cristal de grafito, que tiene un tiempo de relajación muy grande, lo sometemos a un esfuerzo por horas, días o semanas, éste parecerá ser un sólido elástico; pero si lo observamos por siglos, tal vez el esfuerzo relaje completamente y parezca un fluido viscoso. Por otro lado, si aplicamos un esfuerzo al agua, que tiene un tiempo de relajación pequeño, se observa que es un fluido puramente viscoso, sin embargo, si se pudiera observar por 10^{-12} s, probablemente indicaría que se comporta como un sólido. De tal manera que cuando predomina el comportamiento viscoso el $N_{De} \ll 1$; y por el contrario, un $N_{De} \gg 1$ representará un comportamiento predominantemente elástico; un $N_{De} \approx 1$ indica que se trata de un material viscoelástico.

PBV

Punto de cruce entre G' y η

Propiedades Viscoelásticas

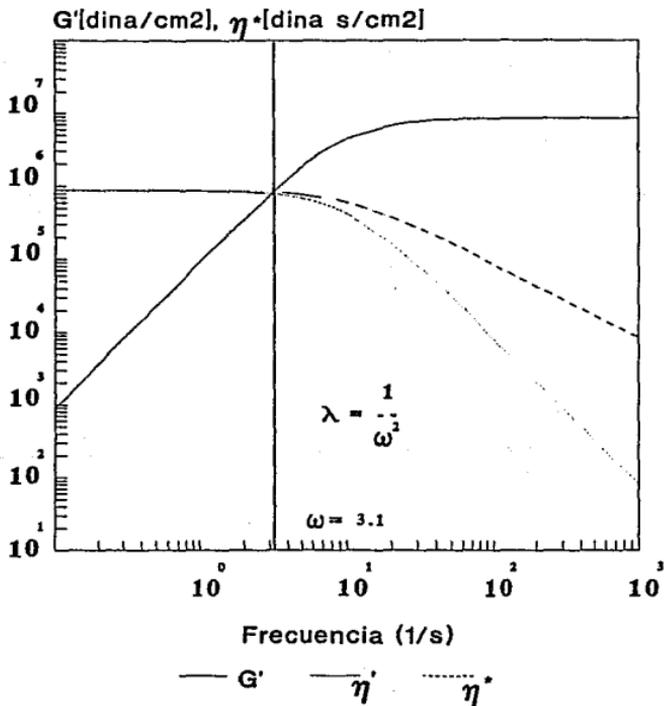


Figura 4
 Modelo de Maxwell
 $\lambda = 0.1040$

PBV

Punto de cruce entre G' y G''

Propiedades Viscoelásticas

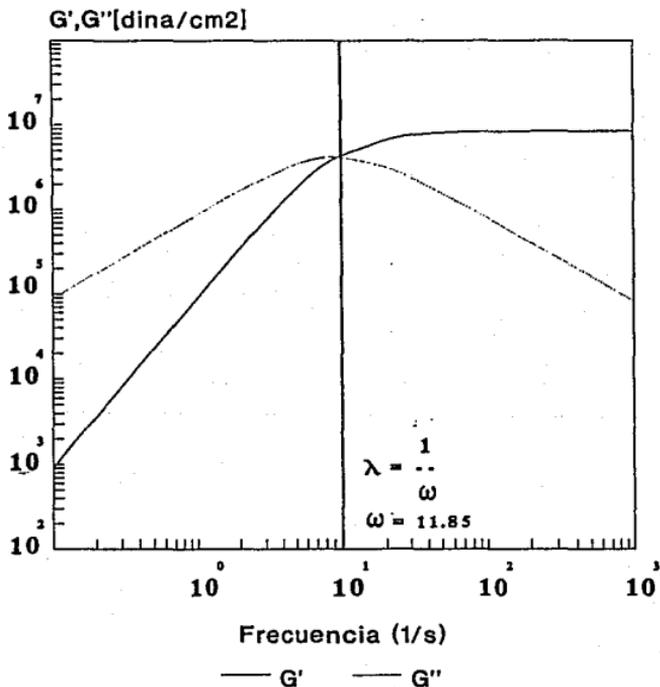


Figura 5
 Modelo de Maxwell
 $\lambda = 0.1040$

PBV

Punto de cruce entre G'' y η'

Propiedades Viscoelásticas

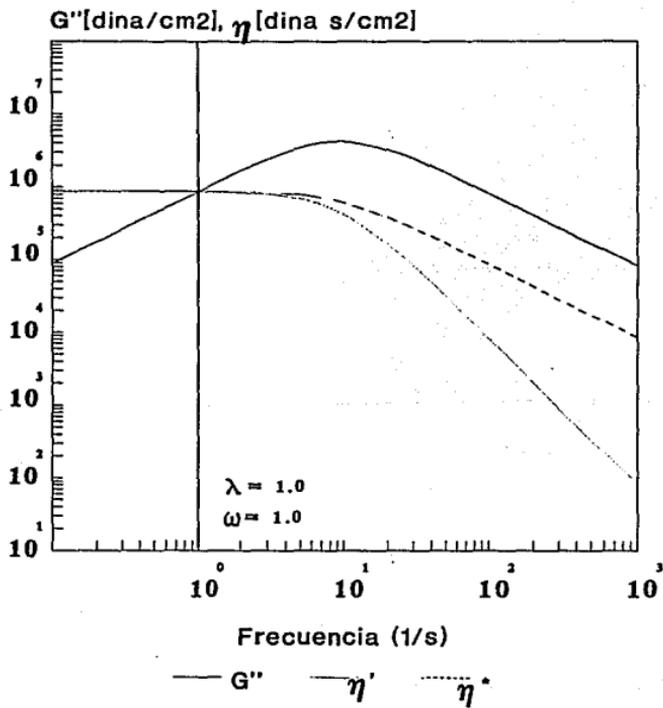


Figura 6
Modelo de Maxwell
 $\lambda=0.1040$

Tabla III-1

Parámetros de ajuste con el modelo de Maxwell

	PB	PBF	PBVF	PBV
TIEMPO DE RELAJACION VISCOELASTICO (Cuando $G' = \eta'$)				
λ [s]	0.0399	0.0320	0.0995	0.1040
MODULO DE CORTE				
G_0 [10^{-6} dina/cm ²]	15.1760	13.8977	8.2451	8.4568
TIEMPO DE RELAJACION TERMODINAMICO (Cuando $G' = G''$)				
λ [s]	0.0282	0.0206	0.0747	0.0844
MODULO DE CORTE				
G_0 [10^{-6} dina/cm ²]	21.4327	20.2487	10.9795	10.4280
VISCOSIDAD CUANDO LA RAPIDEZ DE DEFORMACION TIENDE A CERO				
η_0 [10^{-5} dina s/cm ²]	6.050	4.175	8.205	8.800

En este caso, si consideramos que las propiedades fueron medidas en el mismo aparato a condiciones semejantes, es válido suponer que el tiempo de observación fue el mismo en los cuatro elastómeros. Por lo tanto, es posible hacer una comparación relativa tomando los cocientes de los correspondiente N_{D_0} de ellos. Así, si la relación entre un par de N_{D_0} en la cual el denominador es el que tiene el menor valor de tiempo de relajación, el valor que resulta será mayor a la unidad, lo que quiere decir que el numerador es relativamente más elástico que el denominador. Por el contrario, en el caso de que el denominador sea el que tiene el tiempo de relajación mayor, entonces la relación será menor a la unidad, lo que indicaría que el numerador sería relativamente más viscoso que el denominador. Por lo tanto,

$$N_{D_0}(\text{PB}) = \frac{\lambda_{\text{PB}}}{\tau_0} = 0.0399$$

$$N_{D_0}(\text{PBF}) = \frac{\lambda_{\text{PBF}}}{\tau_0} = 0.0320$$

$$N_{D_0}(\text{PBVF}) = \frac{\lambda_{\text{PBVF}}}{\tau_0} = 0.0995$$

$$N_{D_0}(\text{PBV}) = \frac{\lambda_{\text{PBV}}}{\tau_0} = 0.1040$$

Relación de números de Deborah de los elastómeros

Por lo tanto, tomando al PBF como referencia, debido a que es el elastómero que tiene el valor de tiempo de relajación más pequeño, se pueden comparar los elastómeros en términos de su comportamiento elástico relativo definido anteriormente.

$$\text{Comportamiento elástico} = \frac{N_{De}(x)}{N_{De}(\text{PBF})}$$

III(26)

En la siguiente tabla se muestra el resultado de hacer la relación entre los números de Deborah para observar el comportamiento elástico relativo de los elastómeros.

Tabla III-2				
Numeradores				
$N_{De}(\text{PB})$	$N_{De}(\text{PBF})$	$N_{De}(\text{PBVF})$	$N_{De}(\text{PBV})$	
Relación de números de Deborah				
Denominador				
$N_{De}(\text{PBF})$	1.2469	1.0000	3.1094	3.2500

Con los valores que se muestran en la Tabla III-2, evidentemente el PBV presenta un comportamiento relativamente más elástico con respecto a los demás elastómeros, seguido en orden del PBVF, PB y PBF. También se observa que el PBF es el polímero que muestra un comportamiento predominantemente viscoso con respecto a los demás seguido en orden del PB, PBVF y PBV. Además, como era de esperarse, estos resultados concuerdan con los resultados de la Tabla III-1 y la ecuación III(3), ya que el tiempo de relajación es proporcional al valor de la viscosidad e inversamente proporcional al valor del módulo de corte. Lo anterior corrobora que el comportamiento viscoelástico está estrechamente ligado con el valor de

viscosidad (Ley de Newton) y con el módulo de corte (Ley de Hooke); que son las leyes en que se fundamenta este modelo.

Las figuras 7, 8, 9 y 10; ilustran la predicción de este modelo sobre los datos experimentales. En ellas se observa que sólo en la llamada zona terminal esta predicción funciona, debido a que el modelo toma al sistema como un conjunto de moléculas homogéneas que tienen propiedades viscoelásticas semejantes (es por eso que sólo predice un tiempo de relajación), pero al aplicar mayores valores de frecuencia, se puede detectar un arreglo diferente en la estructura del sistema debido a la respuesta que se registra. Este arreglo es que las moléculas forman entrelazamientos, lo cual hace que el movimiento no sea libre y en conjunto, sino restringido y por separado, y por lo tanto este modelo no lo contempla. Así que se consideró oportuno probar con otros modelos para predecir las propiedades y el comportamiento reológicos de los elastómeros en cuestión.

PB
T=50°C
Propiedades Viscoelásticas

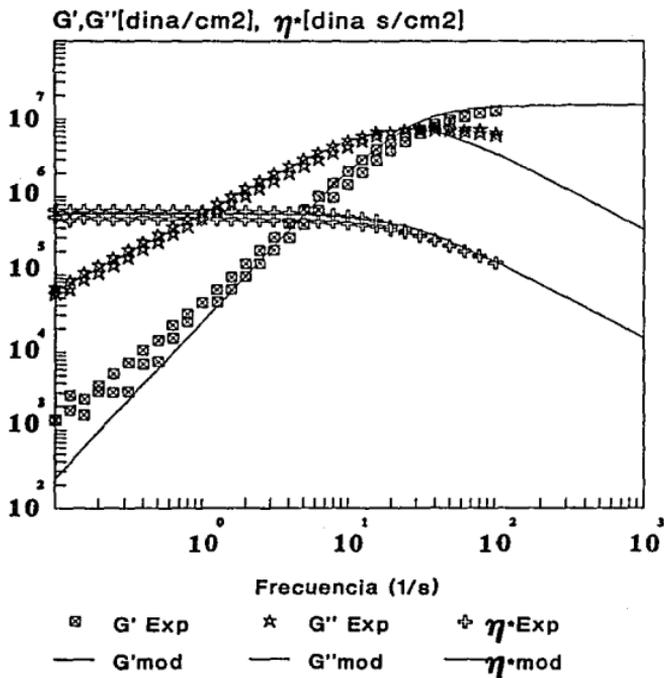


Figura 7
 Modelo de Maxwell
 $\lambda=0.0399$

PBF

T=50°C

Propiedades Viscoelásticas

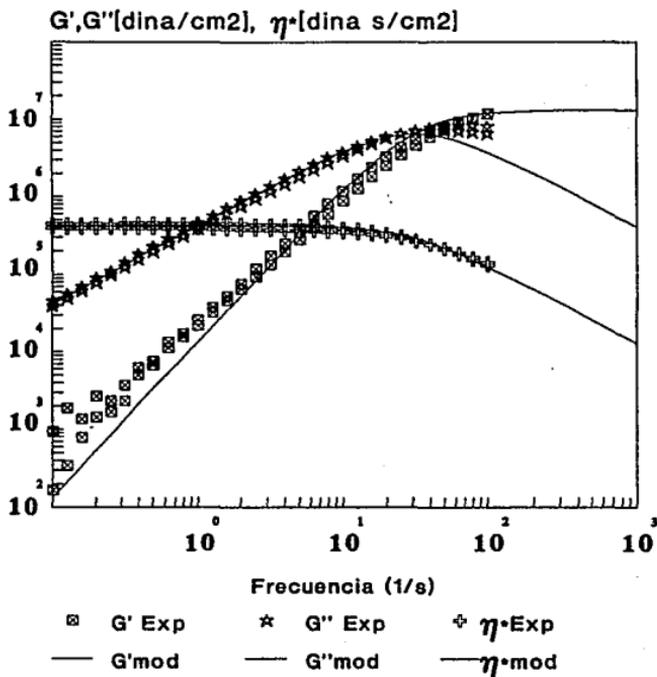


Figura 8
 Modelo de Maxwell
 $\lambda=0.0320$

PBVF T=50°C Propiedades Viscoelásticas

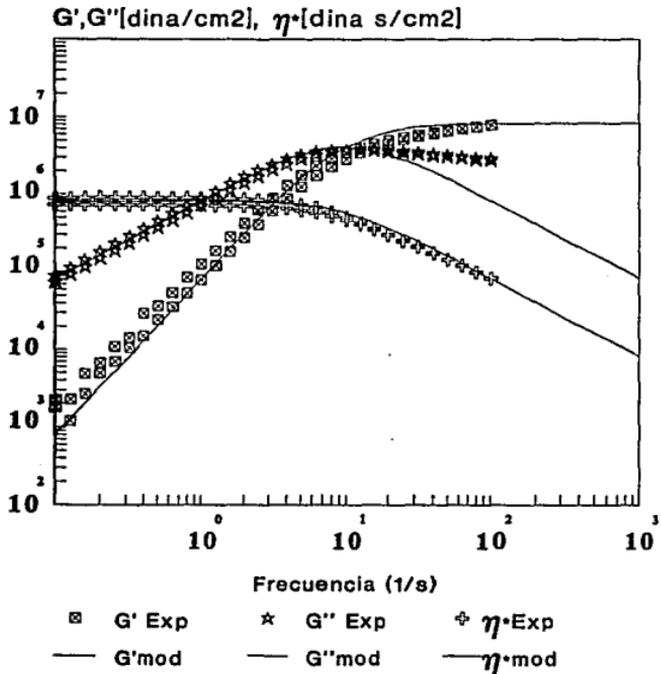


Figura 9
Modelo de Maxwell
λ=0.0995

PBV

T=50°C

Propiedades Viscoelásticas

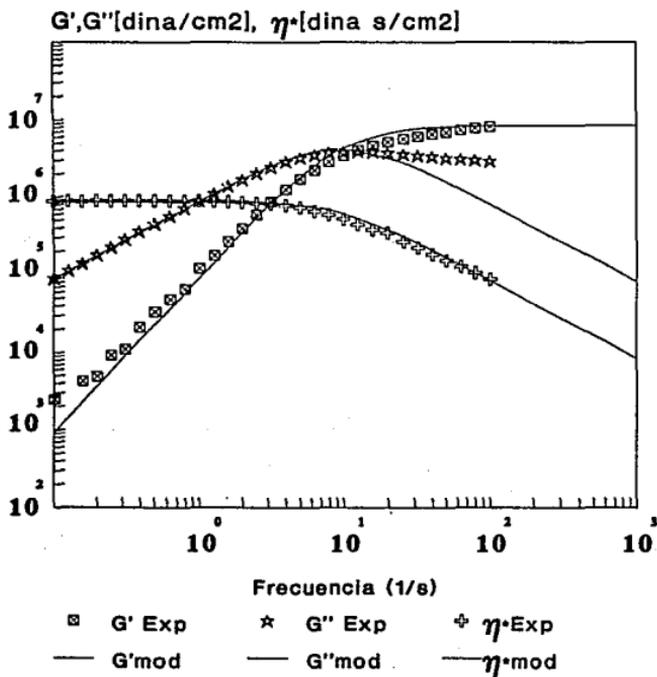


Figura 10
 Modelo de Maxwell
 $\lambda=0.1040$

CAPITULO IV MODELO DE ROUSE

IV.1 TEORIAS MOLECULARES

IV.1.1 MODELO MASA-RESORTE

Se ha observado que debido al comportamiento que presenta una molécula lineal de polímero, ésta no tiene una estructura interna rígida, más bien tiene una conformación al azar, la cual está continuamente cambiando dada la rotación de los enlaces alrededor de la cadena principal. A este tipo de movimiento se le conoce como movimiento Browniano^[9]. La fuerza impulsora de estos cambios es la energía térmica, y la rapidez con que la conformación cambia depende de la energía máxima de separación de estas conformaciones.

Existen muchos tipos de cambios conformacionales. Unos se deben a los movimientos relativos de las partes de una cadena cercanas unas con otras, que principalmente dependen de la estructura interna de la molécula; y otros que involucran movimientos relativos de las partes separadas por una distancia, movimientos que son probablemente dependientes de la resistencia del medio en el que se mueven.

Los cambios conformacionales son difíciles de explicar y debido a que estos son los responsables del comportamiento de los polímeros, surge la

necesidad de crear modelos capaces de predecirlos. Estos modelos permiten caracterizar a los polímeros de acuerdo a sus respuestas en situaciones controladas.

Para que un modelo realice la especificación completa de la conformación molecular, requerirá de un conocimiento detallado de las dimensiones y formas de las unidades monoméricas, efectos estéricos e interacción con las moléculas del medio donde se encuentre. Para ello utilizará el principio de una cadena polimérica estadística que dice así, "cualquiera de dos puntos en la cadena principal separados por quizás 50 o más átomos, serán referidos uno del otro en el espacio conforme una distribución Gaussiana de vectores"^[13]. Se considera que no hay influencia de fuerzas externas, por lo que la forma que adquiere esta distribución prescinde de distancias y ángulos de enlace, así como de la probabilidad relativa de conformaciones isoméricas locales^[13]. De tal forma que la raíz media cuadrática entre dos puntos separados por q unidades monoméricas ($q \cdot j \approx 50$) es

$$\sigma = a\sqrt{q} \quad \text{IV(1)}$$

en donde j es el número de enlaces por unidad monomérica (que generalmente es 2) y la longitud a depende de parámetros geométricos locales^[6]. La magnitud de a es generalmente del orden de varias veces la longitud de un enlace simple en la cadena.

Con la ayuda del "radio característico", que es un parámetro numérico usado para caracterizar las dimensiones moleculares de un entrelazamiento

al azar, definido como

$$C_{\infty} = \overline{r_0^2} / J l^2 \quad \text{IV(2)}$$

donde $\overline{r_0^2}$ es la distancia media cuadrática extremo-extremo, n el número de enlaces en la cadena y l la longitud de enlace^[13]; es posible obtener a ($\overline{r_0}$) en términos de C_{∞} despejando de la ecuación IV(2)

$$a = (C_{\infty} J)^{1/2} l. \quad \text{IV(3)}$$

Al producirse un desplazamiento al azar se observa que las fluctuaciones en la longitud de un segmento de cadena, obligan a este a actuar como un resorte que sigue la ley de Hooke bajo tensión, almacenando energía debido al decremento de la entropía asociada con las restricciones en la variedad de conformaciones que éste puede asumir. La fuerza constante (fuerza por unidad de desplazamiento) del resorte es

$$f = 3k_B T / qa^2. \quad \text{IV(4)}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura en el sistema.

Si una molécula flexible de polímero es representada como una cadena de N submoléculas Gaussianas, entonces la raíz media cuadrática de una longitud extremo-extremo en una molécula entera es

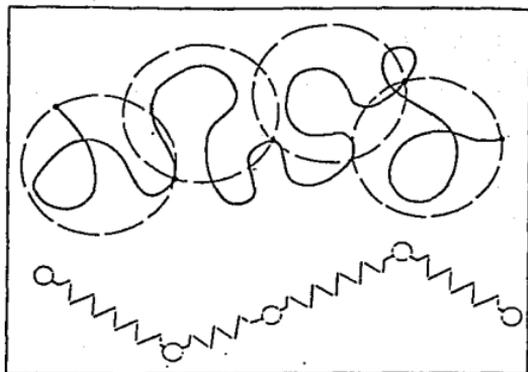
$$\left(\overline{r_0^2}\right)^{1/2} = \sigma \sqrt{N} = a \sqrt{P} \quad \text{IV(5)}$$

donde σ es la raíz media cuadrática de una longitud extremo-extremo en una submolécula y P es el grado de polimerización. Afortunadamente en muchos modelos los parámetros σ , q y N se cancelan, por lo que no es necesario especificarlos (o se determinan por métodos independientes).

Por simplificación matemática, la interacción friccionante con el medio en que está inmerso el polímero es supuestamente restringido a $N + 1$ extremos de las submoléculas ("masas"). Esto resulta cuando se tienen pocas moléculas en un medio a las cuales se les aplica un esfuerzo, el flujo del medio distorsiona cada molécula actuando sobre las submoléculas, así que la variedad de vectores que resultan entre dos átomos de estas cadenas separados por q unidades es ligeramente perturbada en una distribución Gaussiana. Asimismo, los movimientos Brownianos resultarán reubicados otra vez acercándose a esta distribución, por lo que el comportamiento viscoelástico es determinado por la interacción entre estos dos efectos.

En algunos tratamientos teóricos, disminuye la energía almacenada de la energía libre asociada con la entropía, lo que resulta del cambio en la distribución y puede ser calculada. En otros, las submoléculas son simplemente representadas como "resortes entrópicos" con constantes elásticas $3k_B T / qa^2$; de aquí el término "modelo masa-resorte" que se presenta en la figura 1.

A continuación veremos cómo se utiliza lo que se ha explicado con anterioridad en lo que se conoce como el "modelo de Rouse".



**Figura 1. Representación por el modelo "masa-resorte"
de una macromolécula entrelazada.**

IV.2 MODELO DE ROUSE

Teniendo como antecedente un movimiento de tipo browniano se puede obtener la dinámica de un polímero inmerso en un medio. Se considera al polímero como una serie de subunidades o submoléculas conectadas a lo largo de la cadena y como se dijo con anterioridad, la distribución extremo-extremo de cada una de estas subunidades es Gaussiana.

En general, las teorías moleculares predicen una distribución de tiempos de relajamiento y un módulo parcial asociado con cada tiempo. Aunque las teorías moleculares no están basadas en modelos mecánicos, los resultados de estos tratamientos pueden ser presentados en términos de los parámetros de los modelos mecánicos, ya que es posible desarrollar expresiones con estos modelos basadas en las respuestas viscoelásticas de los materiales para diferentes deformaciones.

Haciendo la consideración de que la molécula polimérica se encuentra aislada, podemos encontrar una ecuación de estado para una cadena; como se describe a continuación.

Si un extremo de esta cadena está ubicado en el origen del sistema de coordenadas (figura 2), entonces debido al movimiento Browniano, la posición del otro extremo de la cadena fluctuará de acuerdo a una función de distribución Gaussiana. En general, hay un gran número de conformaciones que la cadena puede tomar dependiendo de la distancia r que estén separados los extremos. El número de conformaciones para cada r es proporcional a la

función de distribución radial. Si nosotros determináramos que un extremo de la cadena se detiene a una distancia r , las conformaciones que podrían resultar de la otra distancia $L-r$ vienen a ser reducidas en comparación con las conformaciones que se pudieran dar si los dos extremos estuvieran sueltos. Como una consecuencia, el "grado estocástico" (también llamado "grado de azarización")^(9,12) es ahora menor, es decir, la entropía decrece. Prueba de lo anterior muestra que una tensión debe ser proporcional a esta perturbación. Ahora se analizará cómo está tensión puede ser relacionada a las dimensiones de la cadena y a la magnitud del movimiento browniano, el cual es determinado por la energía libre (temperatura) disponible para la cadena.

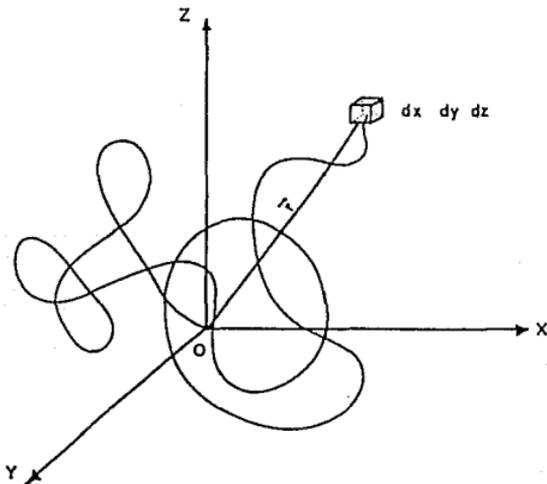


Figura 2. Conformación de una cadena polimérica con un extremo fijo en el origen de un sistema de coordenadas cartesianas.

De la primera ley de la termodinámica;

$$dU = T dS - dW \quad \text{IV(6)}$$

y con la convención de que el trabajo hecho por el sistema es negativo. La energía libre de Helmboltz es;

$$\begin{aligned} dA &= dU - T dS \\ dA &= - dW \end{aligned} \quad \text{IV(7)}$$

para un proceso isotérmico, el trabajo esfuerzo-deformación es^[9]:

$$dW = - f dr \quad \text{IV(8)}$$

Así la fuerza tensionante en una gran cadena polimérica a temperatura y longitud constante es

$$\begin{aligned} f &= - \left(\frac{\partial W}{\partial r} \right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial r} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T \end{aligned} \quad \text{IV(9)}$$

Para el modelo de molécula que estamos analizando, el cual no considera la rotación de los segmentos, la energía interna de la cadena es la misma para todas las conformaciones. De tal forma que el primer término del lado derecho de la ecuación IV(9) es cero, por lo tanto

$$f = - T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T \quad \text{IV(10)}$$

La entropía para la cadena Gaussiana se calcula usando la relación de Boltzmann de la mecánica estadística como

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{IV(11)}$$

donde Ω es el número total de conformaciones factibles en el sistema. En este caso Ω es una función de r , el vector de separación de los extremos de la cadena. Si \mathcal{N} es un número fijo de algunas conformaciones factibles para una cadena, entonces el número de conformaciones consistente con un cierto r es

$$\Omega(r) = \mathcal{N} w(r) \quad \text{IV(12)}$$

donde $w(r)$ es obtenida de la ecuación generalizada para tres dimensiones de la función de distribución Gaussiana $(w(x, y, z))$ ¹¹²¹

$$w(x, y, z) dx dy dz = w(x)dx w(y)dy w(z)dz$$

$$= \left(\frac{b}{\pi^{1/2}} \right)^3 \exp(-b^2 r^2) dx dy dz \quad \text{IV(13)}$$

donde b^2 y r^2 se definen a continuación;

$$b^2 = \frac{3}{2nl^2} = \frac{3}{2r^2} \quad \text{IV(14)}$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad \text{IV(15)}$$

La ecuación IV(13) calcula la probabilidad con la cual si un extremo de una cadena orientada libremente está fija en el origen, el otro extremo será encontrado en el elemento de volumen $dx dy dz$ localizado a r distancia del origen (figura 2). Habiendo definido b^2 y r^2 podemos calcular más explícitamente $\Omega(r)$ como:

$$\Omega(r) = \pi \left(\frac{b}{\pi^{1/2}} \right)^3 e^{-b^2 r^2} \quad \text{IV(16)}$$

Utilizando la ecuación IV(16) para calcular la entropía que provienen de la ecuación 11, se obtiene

$$S = k_B \ln \left[\pi \left(\frac{b}{\pi^{1/2}} \right)^3 e^{-b^2 r^2} \right] \quad \text{IV(17)}$$

y diferenciando de acuerdo a la ecuación IV(10):

$$\frac{\partial S}{\partial r} = k_B \frac{\partial}{\partial r} \ln \left[\pi \left(\frac{b}{\pi^{1/2}} \right)^3 e^{-b^2 r^2} \right] \quad \text{IV(18)}$$

así podemos obtener la ecuación de estado para una cadena polimérica simple como,

$$f = 2k_B T b^2 r \quad \text{IV(19)}$$

En esta ecuación f es un vector, y de acuerdo a la expresión es directamente proporcional a la distancia r entre los extremos, a una temperatura dada. También el análisis de esta expresión nos da que f es

inversamente proporcional a la longitud media cuadrática de la cadena, dada la definición de b^2 . De hecho, la ecuación IV(19) es la representación de la ley de Hooke para un resorte con módulo $2k_B T b^2$. La elasticidad de este resorte con una cierta separación entre los extremos de la cadena origina un decremento en la entropía conformacional, esto ocasiona que se pueda nombrar al resorte como "resorte entrópico"; como se había explicado con anterioridad.

Al hacer la sustitución de b^2 en la ecuación para la fuerza se obtiene

$$f = \frac{3k_B T}{r^2} r \quad \text{IV(20)}$$

La distancia $\overline{r^2}$ es igual al cuadrado del parámetro a porque en términos generales representan lo mismo.

Todo este tratamiento ha sido utilizado para obtener la fuerza lineal que actúa en cada uno de los resortes entrópicos, cuando estos son deformados por alguna cantidad ΔX

$$f = \frac{3k_B T}{a^2} \Delta X = Kr \quad \text{IV(21)}$$

donde K es la constante efectiva del resorte y se define...

$$K = \frac{3k_B T}{a^2} \quad \text{IV(22)}$$

Dado que estaremos considerando la respuesta del sistema para una

perturbación unidireccional en la dirección X , se considera que un resorte que se oriente perpendicularmente a esta dirección no contribuye a la respuesta (figura 3). Esta linealización del problema no representa una restricción adicional del modelo, sino que se basa en que la cadena es lineal y porque la deformación que se considera es unidireccional. Por tanto, se observa en la ecuación IV(21) que la constante efectiva del resorte " K " en una sola dirección, permitirá ahora representar a nuestro sistema como una cadena unidimensional (figura 4).

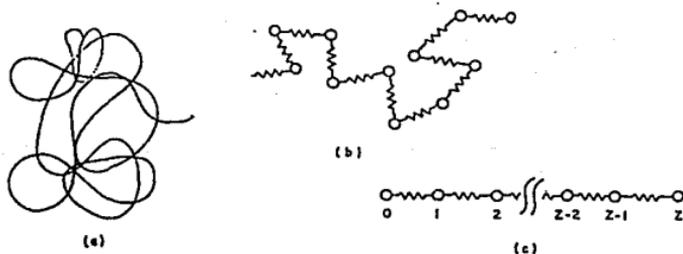


Figura 3. Representación de una molécula polimérica

a) la molécula inmersa en un medio.

*b) Representación de la molécula por medio del modelo
de las masas y los resortes.*

c) representación de la molécula polimérica unidimensional.

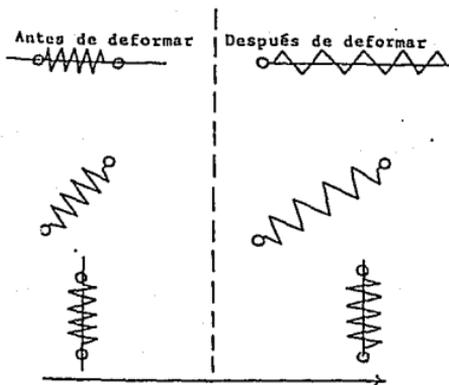


figura 4. Respuestas de las submoléculas a distintas perturbaciones unidimensionales.

En este problema la única interacción que se considera es aquella que ocurre entre dos moléculas adyacentes una de la otra.

Una vez expuestas las condiciones del sistema procederemos a escribir la ecuación de movimiento para este modelo. Se dividirá la molécula en N submoléculas así que habrá N resortes y $N+1$ masas. En el caso de una deformación unidireccional, la fuerza que actúa en cada masa es

$$f_{0x} = K (X_1 - X_0) = - \frac{3k_B T}{a^2} (X_0 - X_1)$$

$$f_{1x} = K [(X_2 - X_1) - (X_1 - X_0)] = - \frac{3k_B T}{a^2} (-X_0 + 2X_1 - X_2)$$

$$f_{ix} = K [(X_{i+1} - X_i) - (X_i - X_{i-1})] = -\frac{3k_B T}{a^2} (-X_{i-1} + 2X_i - X_{i+1}) \quad \text{IV(23)}$$

para $1 \leq i \leq N-1$

$$f_{Nx} = K (X_N - X_{N-1}) = -\frac{3k_B T}{a^2} (X_{N-1} - X_N)$$

En la ecuación anterior, f_{ix} es la fuerza sobre la masa puntual i en la dirección X ; y X_i es la medida de longitud que la masa puntual se ha desplazado desde su posición de equilibrio. La forma de la ecuación resulta del hecho que la fuerza dirigida en la dirección X sobre la masa puntual i , refleja la diferencia entre la fuerza directa sobre la i e $i+1$ segmentos.

Existe una fuerza adicional que actúa en la molécula, debida a la viscosidad natural del medio en el cual se encuentra inmersa. Bajo la premisa de que las masas se mueven a manera de esferas a través de un medio viscoso, la fuerza friccionante en cada masa es

$$f_{ix} = \zeta_0 \frac{dX_i}{dt} = \zeta \dot{X}_i \quad \text{IV(24)}$$

donde ζ_0 es el factor de fricción por segmento.

Haciendo la consideración de que las fuerzas debidas a la aceleración de las masas son pequeñas, la fuerza elástica dada en la ecuación IV(24) y la fuerza viscosa deben estar en equilibrio. Esto es

$$\zeta_0 \dot{X}_0 = -\frac{3k_B T}{a^2} (X_0 - X_1)$$

$$\zeta_0 \dot{X}_1 = -\frac{3k_B T}{a^2} (-X_0 + 2X_1 - X_2) \quad 1 \leq i \leq N-1 \quad \text{IV(25)}$$

$$\zeta_0 \dot{X}_N = -\frac{3k_B T}{a^2} (X_{N-1} - X_N)$$

Debido a que los desplazamientos de la molécula son en la dirección radial, es conveniente cambiar la nomenclatura de X por R .

Este conjunto de ecuaciones diferenciales lineales de primer orden pueden ser representadas en notación matricial como se muestra a continuación

$$[\dot{R}] = -B [A][R] \quad \text{IV(26)}$$

donde $[A]$ es una matriz de $(N+1) \times (N+1)$ elementos

$$[A] = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & . & . & . & . \\ -1 & 2 & -1 & 0 & . & . & . \\ 0 & -1 & 2 & -1 & . & . & . \\ 0 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & -1 & 2 & -1 \\ . & . & . & . & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

y B es la constante $\frac{3k_B T}{a^2 \zeta} = \frac{K}{\zeta}$

La ecuación IV(26) se puede desarrollar de la siguiente manera:

$$[\dot{R}] = -B \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & . & . & . & . \\ -1 & 2 & -1 & 0 & . & . & . \\ 0 & -1 & 2 & -1 & . & . & . \\ 0 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & -1 & 2 & -1 \\ . & . & . & . & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_0 \\ R_1 \\ R_2 \\ . \\ R_{z-1} \\ R_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{R}_0 \\ \dot{R}_1 \\ \dot{R}_2 \\ . \\ \dot{R}_{z-1} \\ \dot{R}_z \end{bmatrix} \quad \text{IV(27)}$$

La ecuación IV(27) representa el contenido físico total de este modelo. Lo siguiente es resolver este sistema de ecuaciones, en el cual, el problema principal es lograr acoplar los movimientos de las masas. Su desarrollo se muestra a continuación.

Se puede descomponer la matriz [A] para lograr diagonalizarla en

$$[A] = [C]^T [C] \quad \text{IV(28)}$$

para ello, [C] tiene que ser una matriz de (N) x (N+1) elementos y tener la siguiente forma

$$[C] = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & . & . & . & . \\ 0 & 1 & -1 & 0 & . & . & . \\ 0 & 0 & 1 & -1 & . & . & . \\ 0 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & 1 & -1 & 0 \\ . & . & . & . & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{IV(29)}$$

Así al sustituir la ecuación IV(29) en la ecuación 26, ésta se transforma en

$$[\dot{R}] = -B[C]^T [C] R \quad \text{IV(30)}$$

y multiplicando por $[C]$ esta ecuación se obtiene

$$[C][\dot{R}] = -B[C][C]^T[C]R = -B[R_0][C][R] \quad \text{IV(31)}$$

donde

$$[R_0] = [C][C]^T \quad \text{IV(32)}$$

siendo $[R_0]$ una matriz de $(N) \times (N)$ a la que se denota como la matriz de Rouse, la cual contiene los elementos que representan el acoplamiento de los movimientos de las masas. Esta matriz nos muestra cómo la posición R_i no es una función de la posición de la masa i por sí misma, sino que es directamente dependiente de la posición de las masas adyacentes. Es así como adquiere la siguiente forma

$$[R_0] = \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & . & . & . & . \\ -1 & 2 & -1 & 0 & . & . & . \\ 0 & -1 & 2 & -1 & . & . & . \\ 0 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & -1 & 2 & -1 & 0 \\ . & . & . & 0 & -1 & 2 & -1 \\ . & . & . & 0 & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} \quad \text{IV(33)}$$

ahora surge el problema de diagonalizar $[R_0]$, para ello se define una nueva matriz de la misma forma que $[C]$ para diagonalizar a ésta, así

$$[P]^{-1}[R_0][P] = [A] \quad \text{IV(34)}$$

siendo

$$[\Lambda] = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \lambda_3 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \lambda_{N-1} & 0 \\ \dots & \dots & \dots & 0 & \lambda_N \end{bmatrix}$$

en donde $[\Lambda]$, a diferencia de $[A]$ es diagonal. Sustituyendo esta ecuación y multiplicando por $[P]^{-1}$ en la ecuación IV(31), se obtiene

$$[P]^{-1}[C]\{\dot{R}\} = -B[P]^{-1}[R_0][P][P]^{-1}[C]\{R\} = -B[\Lambda][P]^{-1}[C]\{R\} \quad \text{IV(35)}$$

como $[P]^{-1}[P] = I$, esta ecuación se puede expresar en coordenadas normales agrupando las matrices correspondientes y definiéndose así:

$$\{\dot{Q}\} = [P]^{-1}[C]\{\dot{R}\} \quad \text{IV(36)}$$

y

$$\{Q\} = [P]^{-1}[C]\{R\} \quad \text{IV(37)}$$

entonces la ecuación IV(35) se simplifica de la siguiente manera,

$$\{\dot{Q}\} = -B[\Lambda]\{Q\} \quad \text{IV(38)}$$

y la ecuación IV(34) como

$$[R_0][P] = [P][\Lambda]. \quad \text{IV(39)}$$

Los elementos de la ecuación IV(38) son de la forma:

$$\dot{q}_j = -B\lambda_j q_j \quad \text{IV(40)}$$

Dado que solamente la coordenada normal j y su cambio con el tiempo aparecen en esta ecuación, la integración directa de la misma nos da la dependencia con respecto al tiempo del movimiento de esta coordenada. Es difícil llegar a tener cualquier conocimiento de cuál movimiento está representado por cada coordenada, dado que éste tiene una complicada dependencia de todas las coordenadas reales. Asimismo, la suma de los movimientos de todas las coordenadas normales es idénticamente igual a la suma de los movimientos de todas las coordenadas reales, ya que una es sólo una transformada lineal de la otra.

De la misma manera, los elementos de la ecuación IV(39) son de la siguiente forma:

$$-P_{N,N-1} + (2 - \lambda) P_{NN} = 0 \quad \text{IV(41)}$$

Donde λ representa los valores propios de la matriz de Rouse. Para que quede más claro veamos en el siguiente ejemplo como se agrupan en el caso de tener una matriz de (3×3) elementos

$$\begin{aligned} (2 - \lambda)P_{11} - P_{12} &= 0 \\ -P_{21} + (2 - \lambda)P_{22} - P_{23} &= 0 \\ -P_{32} + (2 - \lambda)P_{33} - P_{34} &= 0 \end{aligned}$$

adquiriendo la forma general de una ecuación básica unidireccional, como

$$- P_{n-1} + (2 - \lambda) P_n - P_{n+1} = 0 \quad \text{IV(42)}$$

con la condición de que los elementos

$$P_0 = P_{N+1} = 0$$

por la condición de simetría.

Para resolver la ecuación IV(42), definimos un nuevo operador E de la siguiente forma...

$$E P_n = P_{n+1} \quad \text{IV(43a)}$$

$$E^{-1} P_n = P_{n-1} \quad \text{IV(43b)}$$

Así la ecuación IV(42) se modifica dando lugar a la siguiente ecuación básica

$$(- E^{-1} + (2 - \lambda) - E) P_n = 0 \quad \text{IV(44)}$$

La solución a esta ecuación es la siguiente

$$P_n = \beta e^{n\alpha} \quad \text{IV(45)}$$

y si sustituimos esta solución en la ecuación IV(44)

$$\beta e^{m\alpha} \left(-e^{-\alpha} + (2 - \lambda) - e^{\alpha} \right) = 0 \quad \text{IV(46)}$$

y

$$\frac{2 - \lambda}{2} = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{2} = \cosh \alpha \quad \text{IV(47)}$$

como la ecuación IV(46) tiene de solución a dos valores de α , denotados como $+\alpha$ y $-\alpha$; y dado que $\cosh(\alpha) = \cosh(-\alpha)$, entonces la solución general de la ecuación IV(42) es

$$P_m = C_1 \beta e^{m\alpha} + C_2 \beta e^{m-\alpha} \quad \text{IV(48)}$$

donde C_1 y C_2 son constantes. Una ecuación equivalente a la anterior es la siguiente, puesto que

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad \text{IV(49a)}$$

y que

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \quad \text{IV(49b)}$$

$$P_m = M_1 \sinh(m\alpha) + M_2 \cosh(m\alpha) \quad \text{IV(49c)}$$

donde M_1 y M_2 también son constantes. Las condiciones en la frontera demandan que los elementos P_0 y P_{N+1} son cero por una condición de simetría, denotándose como sigue;

$$P_0 = 0 = H_2 \quad \text{IV(50)}$$

$$P_{N+1} = 0 = \sinh((z+1)\alpha) \quad \text{IV(51)}$$

para satisfacer la ecuación IV(51), el valor del seno hiperbólico es cero si el argumento es un múltiplo de $(i\pi)$, donde $i = \sqrt{-1}$. Por lo tanto α es un múltiplo imaginario de π ,

$$\alpha = \frac{i p \pi}{N+1} \quad \text{para } p = 1, 2, 3, \dots, z \quad \text{IV(52)}$$

de la ecuación IV(47), se tiene

$$\frac{z - \lambda}{2} = \cosh\left(\frac{i p \pi}{N+1}\right) \quad \text{IV(53)}$$

en donde, si combinamos la ecuación IV(52) y la IV(53)

$$\lambda_p = z - 2 \cosh\left(\frac{i p \pi}{N+1}\right) \quad \text{IV(54a)}$$

$$= z - 2 \left[1 - \left(\frac{p\pi}{N+1}\right)^2 \right] \quad \text{IV(54b)}$$

$$= z - 2 \sin^2 \frac{p\pi}{2(N+1)} \quad \text{IV(54c)}$$

De la ecuación IV(40),

$$\dot{q}_p = -B \lambda_p q_p \quad \text{IV(55)}$$

que se integra directamente dando como resultado

$$Q_p(t) = Q_p(0) e^{(-B\lambda p t)} = Q_p(0) e^{(-t/\tau_p)} \quad \text{IV(56)}$$

y se define

$$\tau_p = \frac{1}{B\lambda p} \quad p = 1 \text{ a } z \quad \text{IV(57)}$$

$Q(0)$ representa el valor de la coordenada normal al tiempo igual a cero, es decir, el tiempo en el que se aplica la perturbación; y $Q(t)$ es el valor de la coordenada al tiempo igual a t , una vez sufrida la perturbación. La ecuación IV(56) indica que la respuesta de la coordenada es exponencial y la respuesta del sistema es la suma total de todas las respuestas de las coordenadas.

Como ya se ha mencionado, la naturaleza exacta de la coordenada normal en términos de la coordenada real no es fácil de visualizar. De igual forma, la naturaleza exacta de la perturbación real no es fácil de visualizar en términos de la perturbación en las coordenadas normales. La perturbación, es decir, la condición a la frontera usada para resolver la ecuación IV(56) era que la coordenada normal era instantáneamente desplazada de la posición de $q_1(0)$ al tiempo cero, y entonces las fuerzas que no se adicionan eran colocadas en el sistema. Se puede mostrar que los tiempos de relajamiento que se alcanzan en un experimento cortante-relajación son justamente un medio de cómo se habían calculado anteriormente (ecuación IV(57)). Así que τ_p se usa para denotar el tiempo de relajamiento dado por

$$\tau_p = \frac{1}{2B\lambda p} \quad p = 1 \text{ a } N \quad \text{IV(58)}$$

Estos tiempos de relajamientos pueden ser asociados con los tiempos de relajamiento del modelo de Maxwell. De esta manera, el módulo de relajación de esfuerzos para el modelo de las masas y los resortes queda expresado como:

$$G(t) = \sum_{p=1}^N G_p e^{(-t/\tau_p)} \quad \text{IV(59)}$$

en el cual, los tiempos de relajación del esfuerzo están dados por la ecuación IV(58).

Retomando la ecuación IV(21), la cual expresa la fuerza elástica experimentada para cada resorte si los extremos están perturbados por una cantidad ΔX , y si se considera que se tienen N moléculas poliméricas por cm^3 con una sección transversal promedio para cada una de ellas dado por b^2 . El esfuerzo experimentado para cada resorte debe estar dado como

$$\sigma = \frac{f}{b^2} = \frac{3k_B T}{b^2 a^2} \Delta X \quad \text{IV(60)}$$

El módulo instantáneo del tensor de esfuerzos es el esfuerzo dividido por la deformación

$$E(0) = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{3k_B T}{b^2 a} \quad \text{IV(61)}$$

El denominador del lado derecho de la ecuación IV(61) es la representación del volumen ocupado por submolécula, y está dado por

$$ab^2 = \frac{1}{cN} \quad \text{IV(62)}$$

en donde c es la concentración molecular por centímetro cúbico. Sustituyendo esta ecuación en la ecuación IV(61), obtenemos

$$E(0) = 3ck_B T N \quad \text{IV(63)}$$

Siendo esta ecuación la representación de la condición mínima de tiempo límite, como se puede corroborar en la ecuación IV(59).

$$E(0) = \sum_{p=1}^N E_p \quad \text{IV(64)}$$

Asimismo, nos muestra que todas las E_p son iguales y están dadas por

$$E_p = 3ck_B T \quad \text{IV(65)}$$

así que las ecuaciones IV(64) y IV(65) son consistentes. Dado que este modelo está basado en el modelo de Maxwell y haciendo una analogía al substituir τ_p en la ecuación para el módulo de relajación de esfuerzos (ecuación IV(59)) y que E_p es tres veces el módulo de corte $G_p \approx G_0^{[12]}$

$$G_p = ck_B T \quad \text{IV(66)}$$

se puede encontrar la expresión para $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$

$$G'(\omega) = ck_B T \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{IV(67)}$$

$$G''(\omega) = ck_B T \sum_{p=1}^N \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{IV(68)}$$

Con el propósito de adecuar estas ecuaciones para observar la respuesta viscoelástica de los elastómeros, es necesario que éstas estén en términos de los parámetros que se puedan medir físicamente, para así como lograr simular los datos experimentales con este modelo. Para ello identifiquemos en las ecuaciones anteriores los parámetros que no son fáciles de conocer. La distancia media cuadrática extremo-extremo de una submolécula (a^2) y el factor de fricción por segmento (ζ_0), son variables que no son fáciles de evaluar, para ello se ha desarrollado un método que los elimina de las ecuaciones que se han presentado con anterioridad.

Se considera que la viscosidad del sistema es la suma de las viscosidades de cada uno de los elementos en el modelo. Al basarnos de nueva cuenta en el modelo de Maxwell, tomando la definición de viscosidad, y aplicándola en este modelo, obtenemos la siguiente expresión

$$\eta_0 = \sum_{p=1}^N G_p \tau_p \quad \text{IV(69)}$$

Al substituir la expresión para G_p , τ_p y λ_p , y efectuando el álgebra correspondiente, obtenemos la expresión que a continuación se muestra

$$\eta_0 = ck_B T \sum_{p=1}^z \frac{1}{2B\lambda_p} = \frac{ca^2 \zeta}{24} \sum_{p=1}^N \frac{1}{\text{sen}^2\{p\pi/[2(z+1)]\}} \quad \text{IV(70)}$$

Para valores pequeños de x , siendo x una variable cualquiera

$$\text{sen } x \approx x \quad \text{IV(71)}$$

y dado que esta expresión está en el denominador de cada término de la suma, donde el argumento más pequeño de la función seno contribuye más, se puede escribir como

$$\sum_{p=1}^N \frac{1}{\text{sen}^2\{p\pi/[2(z+1)]\}} \approx \sum_{p=1}^N \frac{4(N+1)^2}{p^2\pi^2} = \frac{4(N+1)^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^N \frac{1}{p^2} \quad \text{IV(72)}$$

Si se desarrolla esta expresión, se tiene que para valores grandes de N es igual a $\pi^2/6$, además de que si N es muy grande, la unidad en la expresión del binomio cuadrado es despreciable. Al substituir esta expresión en la ecuación IV(70) se obtiene

$$\eta_0 = \frac{ca^2 \zeta N^2}{36} \quad \text{IV(73)}$$

Aplicando los mismos argumentos en la ecuación para τ_p (ecuación IV(58)), se obtiene:

$$\tau_p = \frac{a^2 \zeta N^2}{6\pi^2 k_B T p^2} \quad \text{para } p < N \quad \text{IV(74)}$$

La combinación de la ecuación IV(73) y IV(74) nos dá

$$\tau_p = \frac{6\eta_0}{c\pi^2 k_B T p^2} \quad \text{IV(75)}$$

al escribir esta ecuación en términos del peso de los polímeros por unidad de volumen ρ ($=cM_p/NH_A$), y la constante de los gases ($=N_A k_B$)

$$\tau_p = \frac{6\eta_0 M_p}{\pi^2 \rho R T p^2} \quad \text{IV(76)}$$

A valores de frecuencia muy altos, se puede demostrar que G' y G'' son iguales y proporcionales a $\omega^{1/2}$. En este intervalo de frecuencias, los módulos son inversamente proporcionales a $M_p^{1/2}$, es decir, a mayor peso molecular, los módulos disminuyen. En Ferry^[13] encontramos la expresión de los módulos en términos de η_0 como

$$G' = G'' = (\sqrt{3}/2)(\rho R T \eta_0 / M_p)^{1/2} \omega^{1/2} \quad \text{IV(77)}$$

Esta expresión representa la zona de transición, donde G' se incrementa con la frecuencia hasta alcanzar un valor característico, propio de un sólido elástico. En la expresión IV(77) el que G' y G'' crecieran con la misma tendencia se debe a que la movilidad de las moléculas no es libre, sino que, por ser los valores de frecuencia bastante altos, las moléculas restringen sus conformaciones; de tal forma que son moléculas más rígidas, y por lo tanto, la energía almacenada es semejante a la energía disipada como calor.

Lo anterior explica porque el modelo de Rouse pasa de la llamada zona terminal a la zona de transición, sin presentar una predicción en la zona de la meseta (zona que evidencia entrelazamientos de las cadenas poliméricas); es decir, no toma en cuenta que la molécula está entrelazada.

IV.3 COMPARACION DE PREDICCIONES TEORICAS DEL MODELO DE ROUSE CON DATOS EXPERIMENTALES.

Este modelo es aplicado a los datos experimentales que en un principio mostramos, y el desarrollo de la simulación se muestra a continuación.

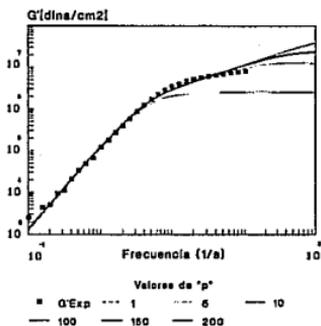
Debido a que los datos experimentales con los que se cuenta están en la zona terminal y al principio de la zona de la meseta, no se aplica la ecuación IV(77) en este trabajo. Así que este análisis se concreta a usar solamente las ecuaciones IV(67) y IV(68) para los módulos, la ecuación IV(76), para calcular los tiempos de relajación y la siguiente expresión para la viscosidad compleja

$$\eta^* = \frac{(G''^2 + G' \cdot \omega^2)^{1/2}}{\omega} \quad \text{IV(78)}$$

Las ecuaciones que se utilizaron contienen la variable p , el cual es un parámetro de tamaño. El parámetro p está relacionado con el número de submoléculas que contenga una cadena (N). aunque si N es lo suficientemente grande, no se observa un efecto grande de p en las ecuaciones. Por ejemplo, en la ecuación para calcular τ_p , entre más grande sea p , el tiempo es más pequeño, por lo que éste es despreciable con respecto al valor del primer tiempo que es un valor significativo. Además de que τ_p influye en el cálculo de propiedades, y dado que para calcular G' y G'' se tiene una sumatoria convergente, para un valor de p grande, algunos términos son muy pequeños; por lo que no cambia el valor de la propiedad significativamente.

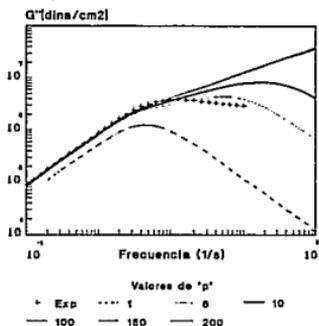
Así que se utilizó un valor de p lo suficientemente grande para que su efecto se despreciara. Como se puede observar en la figura 5, si se considera una valor de $p=200$, la variación de la propiedad es mínima. Lo que no sucede si $p=1, 5$, y 10 . Otro factor que se muestra es que a valores de frecuencia pequeños, las curvas coinciden en una misma, lo que demuestra que existe un tiempo de relajación predominante ($p=1$).

Ajuste del parámetro "p"
PBV
Módulo de almacenamiento, G'



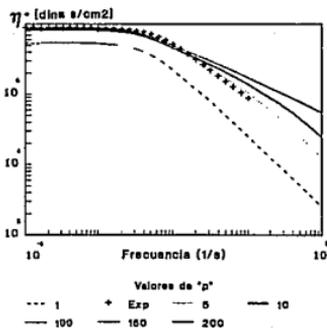
Modelo de Rouse,
T= 60°C
Figura 5a

Ajuste del parámetro "p"
PBV
Módulo de pérdida, G''



Modelo de Rouse,
T= 60°C
Figura 5b

Ajuste del parámetro "p"
PBV
Viscosidad Compleja



Modelo de Rouse,
T= 60°C
Figura 5c

Figura 5

La ecuación IV(76) que calcula el tiempo de relajación, depende de parámetros moleculares, principalmente del peso molecular promedio y la densidad. Si se considera a la densidad como una constante para los 4 polímeros que se analizan, tomando ésta el valor de 0.93 g/cm^3 (que es la densidad considerada para el polibutadieno); la variable principal en la ecuación es M_p . Dado que el modelo de Rouse que se desarrolló considera a las cadenas poliméricas con una distancia r entre los extremos, la porción de moléculas del polímero que se encuentran distribuidas a lo largo de la cadena en una distancia ΔX entre los extremos, está dada precisamente por M_p . El que en este caso M_p tome valores pequeños (<20000) como se mostrará a continuación, se debe al principio propuesto por Bueche^[14], en el cual nos dice que "el carácter de los movimientos moleculares y los cambios conformacionales que se ha descrito para soluciones diluidas es más o menos el mismo para soluciones concentradas, y aún cuando son polímeros sin diluir (como en los que se analizan en este trabajo); siempre y cuando el peso molecular sea lo suficientemente bajo para que no se lleven a cabo los entrelazamientos".

En este trabajo se realiza el ajuste de M_p en la siguiente forma. Se inicia con el peso molecular número promedio que presentan los datos experimentales, este peso molecular promedio no es el adecuado por ser muy grande, y no va de acuerdo con el principio propuesto por Bueche. Así, se obtienen datos para diferentes pesos moleculares promedio y se comparan con los datos experimentales hasta encontrar aquél que los predice correctamente. La metodología de ajuste se observa en la figura 6 y los resultados de los pesos moleculares del ajuste se muestran en la *Tabla IV-1*.

Ajuste del "Mp"
PBV
Módulo de almacenamiento, G'

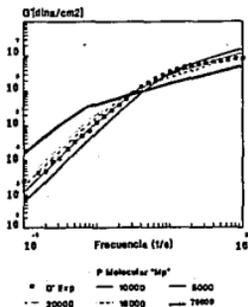
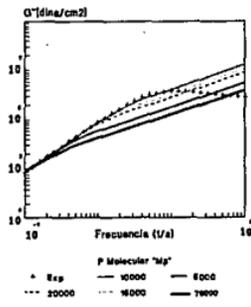


Figura 5a
Módulo de Reson.

Ajuste del "Mp"
PBV
Módulo de pérdida, G''



Módulo de Reson.
Figura 5b

Ajuste de "Mp"
PBV
Viscosidad Compleja

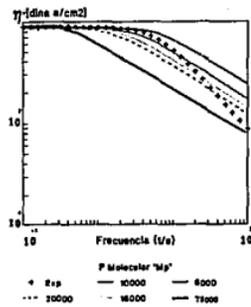


Figura 5c
Módulo de Reson.

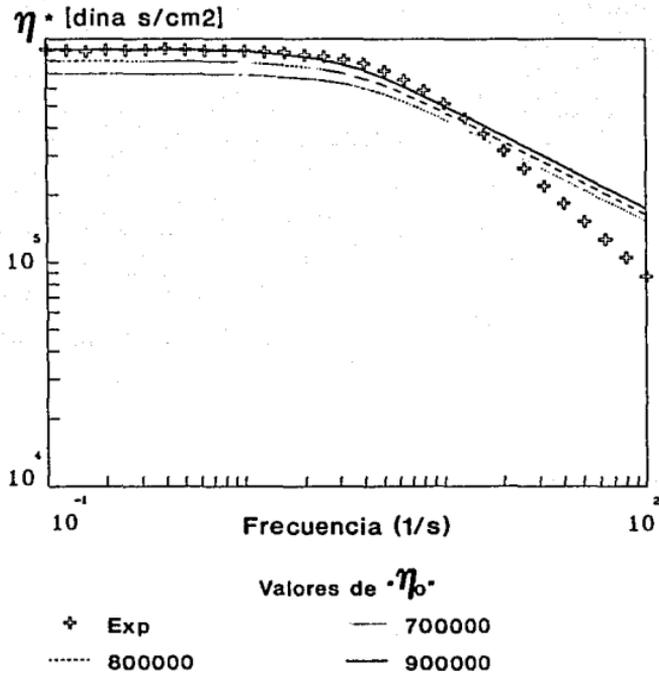
Figura 6

El procedimiento que se siguió para el ajuste de η_0 se describe a continuación. De los datos experimentales se observa que para valores de frecuencia muy bajos (≈ 0.1), los valores reportados para la viscosidad son casi constantes, lo que indica que el valor de η_0 es aproximadamente éste. Se toma este valor como aproximación inicial, se calculan los valores de η^* con las ecuaciones descritas anteriormente para este modelo (calculando τ_p , G' y G''). Después al comparar la curva de η^* del resultado del ajuste con la curva de los datos experimentales, se corrige el valor de η_0 hasta que coincidan la curva teórica con la experimental a valores pequeños de frecuencia. El reporte de este ajuste se observa en la figura 7 y los valores de η_0 que se obtienen para cada polímero están reportados en la *Tabla IV-1*.

El resultado de hacer la simulación de los datos experimentales con el modelo de Rouse se presenta en las figuras 8, 9, 10 y 11. En estas figuras se observa que a bajos valores de frecuencias (zona terminal), y con un M_p adecuado para cada polímero, el modelo ajusta muy bien. Sin embargo, cuando se presenta un máximo para G'' y η^* deja de ser constante, el modelo deja de predecir correctamente los datos experimentales. Esto manifiesta probablemente que a esta frecuencia, los módulos y la viscosidad corresponden a los valores que presentarían polímeros con entrelazamientos físicos, situación que no predice el *modelo de Rouse*.

Los valores de los parámetros que se obtienen de la simulación que se realizó con el modelo de Rouse se muestran en la *Tabla IV-1*:

Ajuste de η_0 PBV Viscosidad Compleja



Modelo de Rouse.
Figura 7
T=60°C

Tabla IV-1

Parámetros que provee el modelo de Rouse.

	PB	PBF	PBV	PBVF
TIEMPO DE RELAJACION PREDOMINANTE ($p = 1$):				
τ_1 [s]	0.0785	0.0583	0.2185	0.1858
VISCOSIDAD CUANDO LA RAPIDEZ DE DEDORMACION TIENDE A CERO:				
η_0 [dina s/cm ²]	630000	400000	900000	850000
MODULO DE CORTE:				
G_0 [dina/cm ²]	5006822	4172351	2503411	2781568
PESO MOLECULAR PROMEDIO RELATIVO:				
M_p [g/mol]	5000	6000	10000	9000
PARAMETRO DE TAMAÑO:				
p [1]	200	200	200	200

PB
T=50°C
Propiedades Viscoelásticas

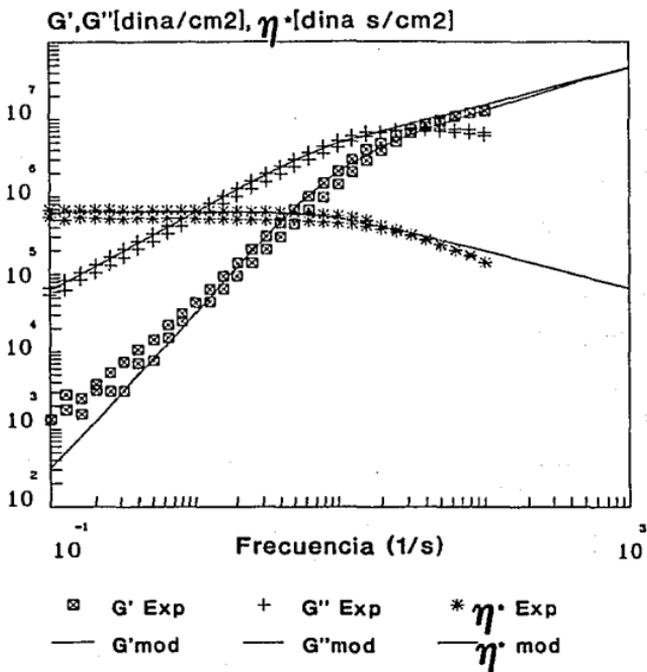


Figura 8
Modelo de Rouse.
Me=5000
Eta0=630000 dina s/cm2

PBVF

T=50°C

Propiedades Viscoelásticas

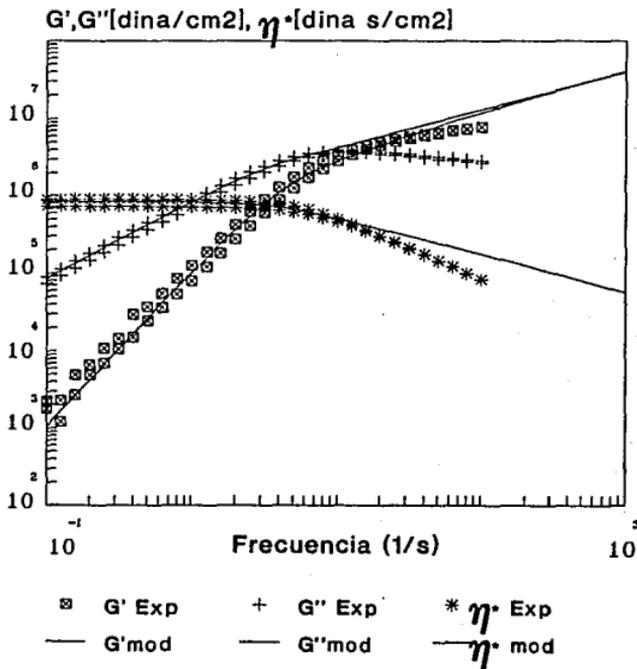


Figura 10
 Modelo de Rouse.
 Me=9000
 Eta0=860000 dina s/cm2

PBV

T=50°C

Propiedades viscoelásticas

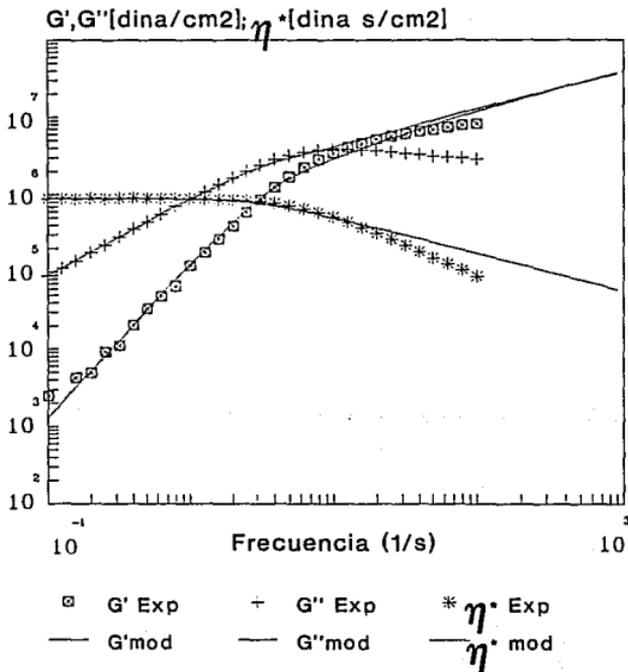


Figura 11
 Modelo de Rouse.
 $M_e=10000$
 $\eta_0=900000$ dina s/cm²

De los resultados que se muestran al hacer la predicción de propiedades con el modelo de Rouse, se determina que en la zona terminal, donde el movimiento corresponde a movimientos coordinados de la molécula en general como un conjunto, las propiedades del polímero dependen principalmente del peso molecular promedio relativo a la cantidad de moléculas que se distribuyen en una distancia ΔX (M_p). Este peso M_p representa el peso molecular que una unidad elastomérica en la zona terminal debería tener para comportarse según el *modelo de Rouse*. Por lo tanto, el valor de este parámetro indica cuantitativamente el número de moléculas de la unidad en movimiento. Por ejemplo, si es un peso molecular grande en relación con el que presentan los demás elastómeros, entonces existe mayor cantidad de moléculas en un intervalo entre dos extremos. Este comportamiento se verifica en el PBV, el cual tiene el M_p mayor, esto es prueba de que efectivamente se encuentran muchas moléculas con grupos vinilos insertadas en una cadena. Por el contrario, el PB muestra el peso molecular promedio relativo menor a los demás valores, indicando que son menos moléculas en la unidad afectada a esa frecuencia (elastómero sin modificación). Con respecto al PBF, indica que tiene un grupo anexo, ya que tiene un peso un poco mayor al PB; pero también el valor de M_p indica que este grupo se encuentra en una proporción menor a la que se encuentran los grupos vinilos en el PBV. En referencia al PBVF, debido a que tiene un valor cercano al que presenta el PBV, determina que también tiene varios grupos vinilos insertados en las cadenas, pero debido a que el valor de M_p es menor al de PBV, indica que existe cierta reacción de interacción entre el grupo funcional y el grupo de vinilos, es decir, de alguna forma el grupo funcional interfiere en la molécula haciendo que en algunas partes de la molécula exista menor cantidad de grupos vinilos insertados, lo que

abate el peso molecular promedio relativo. Esta es la explicación de por qué si es un polímero funcionalizado y además modificado no presente el valor de M_p mayor, como lógicamente se esperaría.

Este mismo comportamiento es el responsable de los valores de G_0 que presentan los elastómeros, ya que G_0 es inversamente proporcional a M_p . El presentar valores grandes de G_0 es porque su M_p es pequeño. Esto indica que la estructura interna de una unidad elastomérica es más resistente a medida que menos moléculas están entre un ΔX , ya que dejan espacios más pequeños y resisten mejor a una perturbación a valores de frecuencias pequeños.

El valor de τ_1 se ve reflejado en la posición de G' y G'' de los cuatro polímeros, es decir, a un valor determinado de ω , las curvas para G' y G'' de PBV son superiores a las de PBVF, las de PBVF superiores a PB y estas a su vez superiores a las de PBF. Así mismo demuestra que son más elásticos a medida que presentan un valor mayor de τ_1 , ya que muestran un valor de G' mayor.

La información que nos proporciona el valor de η_0 va de acuerdo con la capacidad de flujo y está relacionado con las conformaciones que las moléculas adquieren. Esto es, para PBV, se tiene el mayor valor. Este valor prueba que la gran cantidad de grupos vinilos que contiene (70%) influyen en el flujo, lo que nos hace suponer que sus conformaciones son variadas y muy heterogéneas, indicando que no cumplen con una distribución estrecha de las mismas. Para PBVF se tiene un valor un poco menor que para PBV, lo que indica que los grupos vinilos también influyen en su resistencia al flujo, pero que debido a la interacción de los grupos con vinilos y el grupo

funcional con que fue modificado, disminuye esta resistencia. Esto mismo ocurre en el caso del PBF, la interacción del grupo funcional con la poca cantidad de grupos vinilos que contiene es muy fuerte, logrando homogeneizar las conformaciones de las cadenas teniendo un mínimo de fricciones. En el caso del PB, es un polimero que no fue modificado y su valor de η_0 mayor al que presenta el PBF es debido a que el 8% de grupos vinilos que contiene interfiere en el flujo, y no contiene grupo funcional que le ayude a reducir las fricciones.

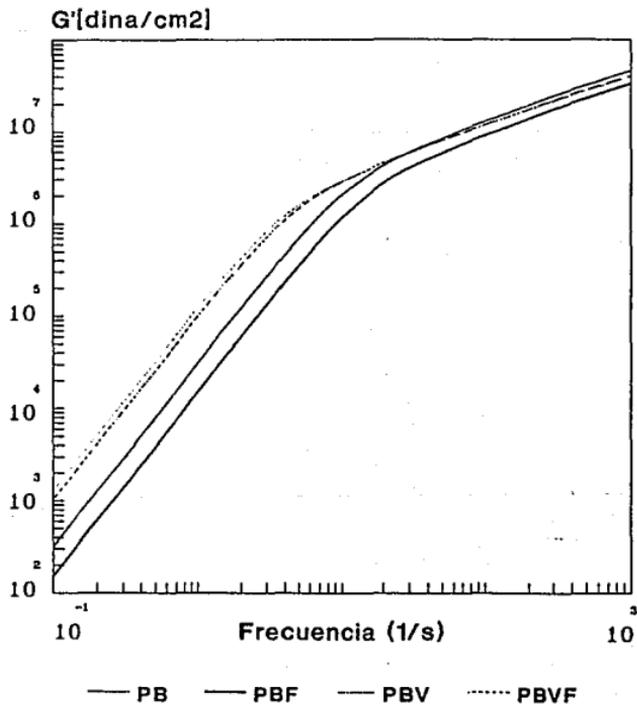
En las figuras 12, 13 y 14 se comparan los resultados teóricos de los cuatro elastómeros y se puede observar que a valores bajos de frecuencia, las curvas tienen una tendencia, ésta es que PBV tiene los valores más grandes para las tres propiedades reológicas (G' , G'' y η''). El responsable de este comportamiento como se mencionó anteriormente es el τ_1 , siendo éste el que domina la zona terminal. Así, para un τ_1 mayor (predominantemente elástico), se presentan valores mayores en las propiedades. Por el contrario, para un τ_1 menor, los valores de las propiedades son menores. Pero a valores grandes de frecuencia se observa que esta tendencia cambia, ya que el efecto de τ_1 se da en dos sentidos. Un sentido se verifica en PBV y PBVF, estos polímeros tienen un tiempo de relajación del orden de magnitud de 10^{-2} s, este tiempo influye en abatir los valores de las propiedades viscoelásticas y en provocar un cambio en las pendientes de las propiedades en comparación con el sentido que es el efecto que ocasiona que para PB y PBF el tiempo sea del orden de magnitud de 10^{-1} s, es decir, el tiempo tiene un efecto predominante en la magnitud de las propiedades, y depende del tiempo que las propiedades cambien.

El comportamiento que el modelo de Rouse predice después del punto donde G'' muestra un valor máximo, es aquel en el que existe una región en la cual G' y G'' crecen proporcionalmente a $\omega^{1/2}$. Debido a que los valores de frecuencia son bastante altos, la respuesta de la molécula a la deformación en esta zona muestra un acomodamiento especial de sus moléculas (entrelazamientos). Así, las moléculas tienden a encerrarse unas a otras, restándose movilidad y provocando que sus conformaciones no tengan una distribución Gaussiana. De tal forma que el cambio de energía no corresponde a la elasticidad de un resorte entrópico, sino que la misma proporción en que la energía es almacenada, también es disipada. Pero como se ha observado experimentalmente, después de la llamada zona terminal en la cual la molécula comienza a entrelazarse, los polímeros generalmente muestran una zona intermedia entre la zona terminal y la zona de transición. En esta zona como se menciona en párrafos anteriores, los polímeros muestran un valor de G' casi constante a lo largo de la escala de frecuencias y un valor máximo así como un valor mínimo para G'' (zona de la meseta). Es en esta zona donde se muestra la evidencia de que se forman entrelazamientos en la molécula. Después de esta zona, viene una zona de transición, la cual correspondería a la que el modelo de Rouse puede predecir, pero defasada en cuanto a la escala de frecuencias en un intervalo semejante al propio de la meseta. Esto nos obliga a buscar otro modelo que sea capaz de predecir el comportamiento en la zona de la meseta, como se muestra en el capítulo siguiente.

Modelo de Rouse

Resultados teóricos

Módulo de almacenamiento, G'

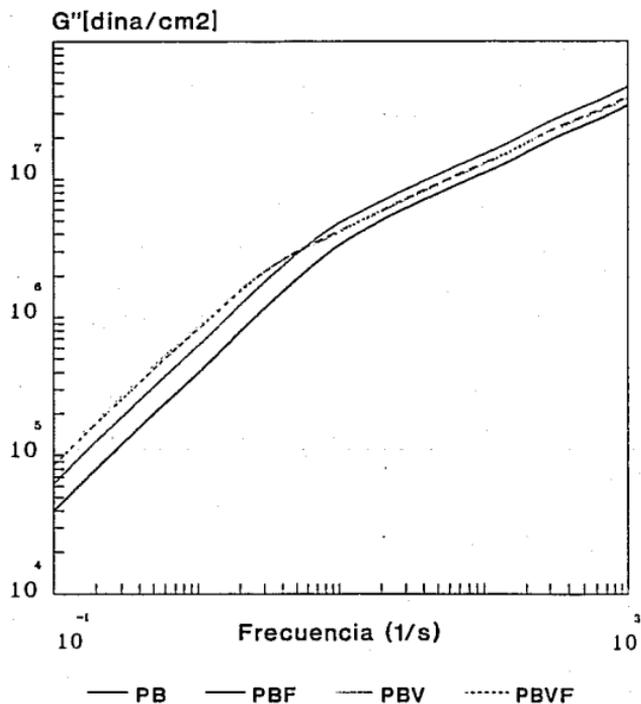


T=50°C
Figura 12

Modelo de Rouse

Resultados teóricos

Módulo de pérdida, G''

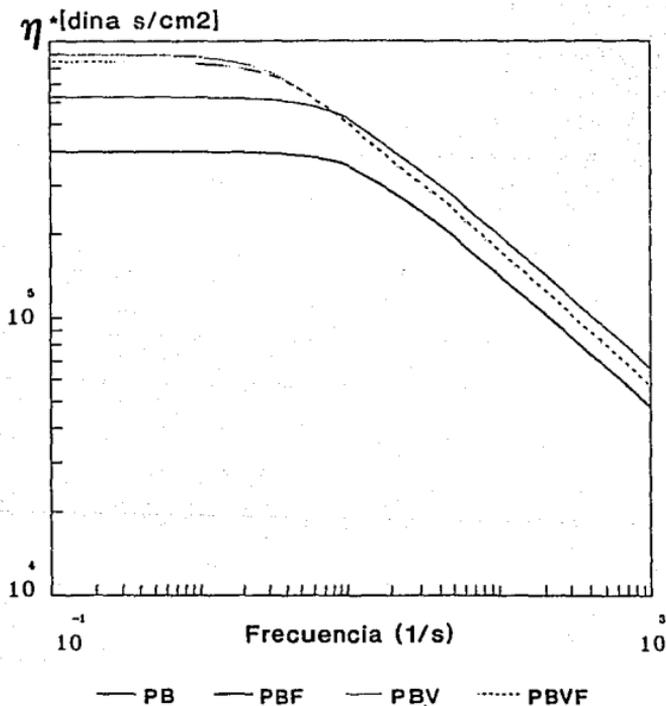


T=60°C
Figura 13

Modelo de Rouse

Resultados teóricos

Viscosidad compleja, η^*



T=50°C
Figura 14

CAPITULO V

MODELO DE DOI Y EDWARDS

V.1 MODELO DEL TUBO

Es muy común que un sistema polimérico, de acuerdo a su naturaleza, se vea afectado por interacciones producidas por la topología del mismo, generando problemas de tipo dinámico. El término topología se refiere a la forma de cómo se acomodan las cadenas del polímero en el espacio^[6]. Una restricción topológica es aquella fuerza producida por la forma en que las cadenas de los polímeros se acomodan, lo que causa que éstas tengan una posición específica en el espacio e influye en las conformaciones que la cadena puede tomar. La restricción topológica es muy importante (como en los hules), en donde las conformaciones de cadenas son severamente restringidas por las fuerzas de interacción de las otras cadenas. Esto determina una contribución adicional a la elasticidad de los polímeros. Uno de los principales problemas es la generación de enlazamientos entre las cadenas de estos, fenómeno que se explica a continuación.

Si consideramos a los polímeros como objetos unidimensionales conectados que no pueden cruzarse unos con otros, es decir, imaginemos que los polímeros no tienen espesor, ni fuerzas de atracción; como si fueran curvas matemáticas en el espacio. Es evidente que el volumen excluido en tales cadenas es cero. Sin embargo, aun cuando las cadenas pueden interactuar fuertemente debido a las restricciones topológicas.

tales cadenas no pueden cruzarse unas con otras.

Para polímeros lineales, las restricciones topológicas no afectan desde el punto de vista estático, y en este caso todas las conformaciones son posibles. Sin embargo, las restricciones topológicas afectan seriamente las propiedades dinámicas, dado que imponen obstáculos al movimiento de los polímeros por los entrelazamientos que se crean. Se sabe que la viscosidad y la elasticidad dependen fuertemente de la longitud de la cadena, y ésta a su vez, de los entrelazamientos, por lo que si las cadenas son grandes y/o muy numerosas tienden a enlazarse unas con otras. Lo mencionado anteriormente hace extremadamente difícil poder explicar los fenómenos que se llevan a cabo. Sin embargo, cuando se tiene un estado con gran cantidad de entrelazamientos, hay un modelo efectivo que explica el comportamiento molecular: "el modelo de tubo". Este modelo supone que debido a las restricciones topológicas, el movimiento de la cadena es esencialmente confinado en una región tubular (como si estuviera dentro de un tubo) hecha por los polímeros a su alrededor (ver Figura 1).

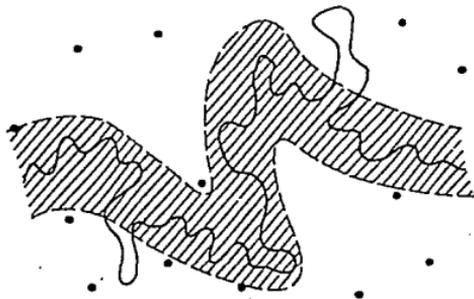


Figura 1. Representación del tubo para un polímero flexible

El modelo de tubo fué concebido para tratar los fenómenos que presentan los elastómeros, obteniéndose información acerca de las bases para la dinámica de las cadenas en una red y dando excelentes resultados en la explicación de muchas de las propiedades de polimeros con entrelazamientos. Un elastómero puede formar una red molecular enorme, la cual se crea cuando un líquido polimérico está entrelazado^[3]. La limitación más importante de este modelo, es que no describe todos los aspectos de la dinámica; es bueno para la descripción de propiedades que dependen de la dinámica de una sola cadena, pero presenta problemas cuando maneja propiedades que comprenden el movimiento colectivo de muchas cadenas. Este modelo es adecuado para polimeros lineales, con una distribución de pesos moleculares estrecha.

Como se mencionó con anterioridad, el modelo del tubo se aplicó originalmente para el estudio de la elasticidad de los hules^[1]. Para explicar este modelo tomemos un elastómero ligeramente entrelazado (figura 2).

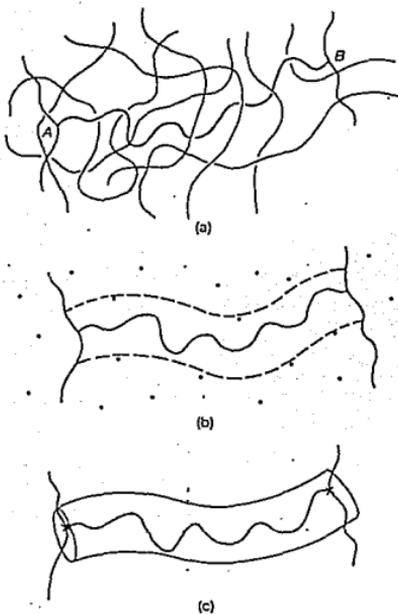


Figura 2. Representación esquemática del modelo de tubo

El elastómero está constituido por largos segmentos (figura 2a). En la figura 2b se representa un segmento de este elastómero en un plano y los otros segmentos de la red se muestran como puntos, lo que representa la interacción de un solo segmento de la red. Debido a las restricciones topológicas, el segmento no puede cruzar los puntos, el número de conformaciones permitidas para el segmento es mucho menor que en el espacio libre. Supongamos por un momento que las otras cadenas están inmóviles, lo

que significa que los puntos son obstáculos fijos. Entonces se puede observar, que la conformación permitida a los segmentos está casi confinada en una región tubular mostrada por las líneas punteadas. Se considera además que el número de conformaciones que tiene esta región, probablemente sobrepase el número de restricciones topológicas. El eje del tubo puede ser definido como la trayectoria más pequeña, la cual conecta los extremos del segmento con la misma topología relativa que el segmento muestra debido a los obstáculos (figura 2c). Esta trayectoria representa un grupo de conformaciones que son accesibles para cada segmento, sin sobrepasar las restricciones topológicas impuestas por las otras cadenas y es llamada la trayectoria primitiva^[2]. Si las restricciones topológicas son reemplazadas por el tubo, el número de conformaciones posible puede ser calculado por el modelo del agrupamiento al azar, el cual utiliza descripciones estadísticas en un polímero único en estado de equilibrio^[6].

En los elastómeros es difícil encontrar una teoría que calcule la entropía correctamente, considerándose la entropía como el número de conformaciones de las cadenas que constituyen el elastómero^[6]. Cuando un elastómero es deformado, la trayectoria primitiva es deformada, y la entropía asociada con el movimiento de reptación también cambia. Para grandes deformaciones, las teorías convencionales de la ciencia de los elastómeros predicen una elasticidad mucho menor que la que el sistema presenta. En el modelo de Doi y Edwards se predice una elasticidad cercana a la real y por consiguiente, predice un valor de entropía correcto^[7].

En los elastómeros reales la situación es más complicada, ya que los otros segmentos de las cadenas se están moviendo. Sin embargo, aun en tal

caso, es lógico que el intervalo en que cada parte de un segmento puede moverse a su alrededor, permanecerá finito. El intervalo es quizás más grande que la separación promedio entre los segmentos inmóviles de los que hablábamos. Es por esto que el diámetro que se le asigna al tubo no ha sido definido con absoluta certeza. Sin embargo, mientras que el segmento es lo suficientemente largo, el diámetro es determinado por las condiciones locales, y será independiente de la longitud del segmento. Un punto importante es la proposición de que el concepto del tubo sería una representación del sistema con áreas que interaccionan topológicamente.

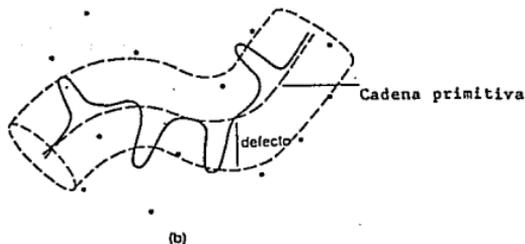
El modelo del tubo se modifica ligeramente cuando se trata de un sistema sin entrecruzamientos, debido a que el tubo cambia por sí mismo con el tiempo, por lo que todas las conformaciones son accesibles (este comportamiento se verifica en polímeros fundidos). Un concepto clave para resolver este problema es el movimiento browniano de una cadena libre moviéndose a través de una red fija⁽⁴⁾. Esta idea, se puede ver representada en la figura 3a.



(a)

*Figura 3a. Cadena en una red de obstáculos fijos
(denotados por puntos)*

En la figura 3b, se muestra el movimiento de la cadena casi confinado en la región tubular denotada por líneas puntadas. Dado que la cadena es más larga que el tubo, tiende a plegarse ligeramente.



*Figura 3b. Representación de los pliegues y la cadena primitiva
(denotados por la línea punteada)*

Estos pliegues tienden a desplazarse hacia arriba o abajo a lo largo de la cadena (figura 4a). Esta idea se puede comparar con un anillo que se mueve a lo largo del cuerpo de una oruga. Como resultado de este movimiento, el tubo mismo cambia con el tiempo (figura 4b); por ejemplo, si la cadena se mueve hacia la derecha, la parte BoB puede escoger una dirección al azar, y crea una nueva parte del tubo que confinará al resto de la cadena, mientras que la parte previa del tubo AaA se vaciará y desaparecerá. Este tipo de movimiento es llamado reptación.

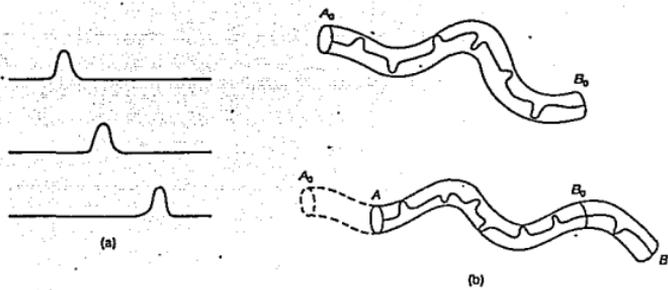


Figura 4. a) Movimiento de un pliegue simple.

b) Movimiento de el tubo.

V.1.2 REPTACION

El modelo de Doi & Edwards considera al polímero moviéndose en una red de obstáculos fija, con la diferencia de que las propiedades intrínsecas del polímero están representadas por el modelo de Rouse. Este modelo cuantifica N segmentos con longitud de enlace b y un coeficiente de fricción ζ . Los obstáculos son representados con líneas delgadas, así que no tienen efecto en las propiedades estáticas, pero tienen una enorme influencia sobre las propiedades dinámicas, debido a la imposición de restricciones topológicas.

La dinámica de este modelo se da de acuerdo a la escala de tiempo en la que se lleven a cabo las mediciones de los datos experimentales. Cuando se tienen tiempos cortos (valores de frecuencia largos), se considera que el polímero se encuentra fluctuando alrededor de la trayectoria primitiva. Cada segmento está en resonancia con la frecuencia que se aplica. En la escala de tiempos largos (valores de frecuencia cortos), la conformación de la trayectoria primitiva cambia conforme se mueve el polímero, creando y destruyendo los extremos de la trayectoria primitiva. En este caso se considera que todos los segmentos forman un solo cuerpo en movimiento (zona terminal).

Una vez que se ha planteado un panorama representativo acerca de la dinámica de la molécula, empezaremos con el tratamiento matemático para explicar este fenómeno. Esto no es fácil de hacer, ya que la trayectoria primitiva evoluciona con el tiempo y está gobernada por el polímero que se

encuentra fluctuando. Sin embargo, si nos enfocamos al movimiento relativamente grande de cadenas largas, se pueden despreciar las fluctuaciones de los movimientos pequeños, y solamente tomamos en cuenta la evolución del tiempo de la trayectoria primitiva. De ahora en adelante cambiaremos el término de trayectoria primitiva por el de cadena primitiva, y a los movimientos en los que el polímero se encuentra fluctuando no los tomaremos en cuenta.

Para indicar un punto sobre la cadena primitiva usaremos la variable s , denotando la longitud de esta porción de cadena medida desde un extremo de la cadena (llamada también segmento de la cadena primitiva). Si $R(s,t)$ es su posición en el tiempo, la siguiente expresión representa el cambio de la cadena primitiva

$$u(s,t) = \frac{\partial}{\partial s} R(s,t) \quad V(1)$$

donde $u(s,t)$ es el vector unitario que indica el cambio de ésta. Para aplicar este modelo es necesario proponer las siguientes premisas:

- i) La cadena primitiva tiene una longitud constante L .
- ii) La cadena primitiva puede moverse hacia atrás o adelante sólo a lo largo de ella misma con un coeficiente de difusión dado D_c .
- iii) Decrece la relación entre los vectores tangente $u(s,t)$ y $u(s',t)$ rápidamente conforme disminuye el valor de $|s - s'|$.

El vector unitario $u(s',t)$ representa la nueva conformación que adquiere la cadena primitiva.

La primera premisa se refiere al hecho de despreciar las fluctuaciones de la longitud de esta cadena. La segunda premisa establece que la cadena se mueve reptando. Y la tercera garantiza que la conformación de la cadena primitiva llega a ser de tipo gaussiana en una longitud relativamente grande. Dado que la distancia media cuadrática entre dos puntos en la cadena gaussiana es proporcional a $|s - s'|$, se genera la siguiente expresión:

$$\langle (R(s, t) - R(s', t))^2 \rangle = a |s - s'| \quad \text{para } |s - s'| \gg a. \quad V(2)$$

El parámetro a indica la longitud que la cadena primitiva se desliza y también expresa el tamaño de la malla que define la estructura de confinamiento, misma que representa el ambiente para el polímero. Por lo tanto, la cadena primitiva se caracteriza por tres parámetros, que son: L , D_c , y a , que se expresan por los parámetros de Rouse N , b , ζ y los parámetros que caracterizan la red.

El parámetro D_c es el coeficiente de difusión en el modelo de Rouse¹, ya que el movimiento a lo largo del tubo de la cadena primitiva corresponde a la translación total de la cadena de Rouse.

$$D_c = \frac{k_B T}{N \zeta} \quad V(3)$$

¹ El modelo de Rouse que se considera en este análisis es el que supone que la molécula está sujeta de sus extremos, muestra restricciones, y el modelo de Rouse que se analizó en el capítulo anterior, supone que la molécula tiene movimiento libre, sin restricciones.

La longitud L es expresada en términos de a , dado que el vector que define la longitud media cuadrática entre extremos de la cadena primitiva es La de acuerdo a la ecuación V(2), y esto debe ser lo mismo que Nb^2 de la cadena de Rouse. Así

$$L = \frac{Nb^2}{a} \quad \text{V(4)}$$

Para tratar de explicar la dinámica de la cadena primitiva y mostrar la función de correlación con el tiempo, utilizaremos un método directo⁽⁴⁾. Por ejemplo, tomaremos que la función de correlación de tiempo del vector extremo-extremo es $P(t) \equiv R(L, t) - R(0, t)$. La figura 5 explica el principio matemático para el cálculo de esta función de correlación. Al tiempo $t=0$, la cadena está confinada en un tubo (figura 5a), y con el paso del tiempo, la cadena primitiva se desliza (repta). Después de un cierto tiempo $t=t$ (figura 5d), la parte de la cadena representada por CD pertenece al tubo que originalmente se había formado, sin embargo, las partes AC y BD pertenecen a un tubo nuevo.

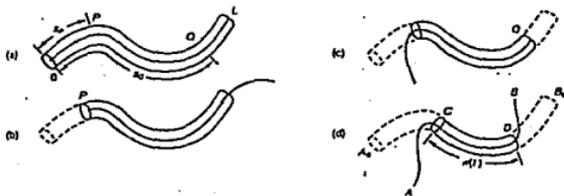


Figura 5. Cuatro situaciones sucesivas de una cadena deslizandose
 a) Conformación inicial b) y c) Movimiento de la cadena
 d) Conformación a un tiempo después de t .

De acuerdo al tiempo, se pueden tener las expresiones del vector de correlación de la siguiente forma:

$$P(0) = \overrightarrow{A_0C} + \overrightarrow{CD} + \overrightarrow{DB_0} \quad V(5)$$

$$P(t) = \overrightarrow{AC} + \overrightarrow{CD} + \overrightarrow{DB} \quad V(6)$$

Estas expresiones se utilizan para calcular $\langle P(t) \cdot P(0) \rangle$, que representa la medida promedio en la cual la conformación de la cadena primitiva cambia con el tiempo,

$$\begin{aligned} \langle P(t) \cdot P(0) \rangle &= \langle \overrightarrow{A_0C} + \overrightarrow{CD} + \overrightarrow{DB_0} \rangle \cdot \langle \overrightarrow{AC} + \overrightarrow{CD} + \overrightarrow{DB} \rangle = \\ &\quad \overrightarrow{A_0C} (\overrightarrow{AC} + \overrightarrow{CD} + \overrightarrow{DB}) + \\ &\quad \overrightarrow{CD} (\overrightarrow{AC} + \overrightarrow{CD} + \overrightarrow{DB}) + \\ &\quad \overrightarrow{DB_0} (\overrightarrow{AC} + \overrightarrow{CD} + \overrightarrow{DB}) \end{aligned} \quad V(7)$$

dado que los vectores \overrightarrow{AC} y \overrightarrow{DB} no están correlacionados con el vector $P(0)$, entonces

$$\langle P(t) \cdot P(0) \rangle = \overrightarrow{CD} (\overrightarrow{A_0C} + \overrightarrow{CD} + \overrightarrow{DB_0}) \quad V(7a)$$

y que los vectores $\overrightarrow{A_0C}$ y $\overrightarrow{DB_0}$ no están correlacionados con $P(t)$,

$$\langle P(t) \cdot P(0) \rangle = \langle \overrightarrow{CD} \rangle^2 \quad V(7b)$$

es decir, en este caso, cuando se tiene un sistema que depende del tiempo, la conformación original no depende de la conformación final, y viceversa.

El resultado obtenido representa la parte original del tubo multiplicado por a , dando así la medida de la conformación final. Si llamamos a $\sigma(t)$ a la longitud \overline{CD} la expresión final de $\langle P(t) \cdot P(0) \rangle$ queda definida de la siguiente manera:

$$\langle P(t) \cdot P(0) \rangle = a \langle \sigma(t) \rangle \quad V(7c)$$

El cálculo de $\langle \sigma(t) \rangle$ se deriva de tomar un cierto segmento s del tubo original. Este segmento del tubo desaparece, cuando el deslizamiento del tubo provoca que uno de los extremos de la cadena primitiva se mueva por sobre este segmento, finalmente dejándolo atrás. Según el modelo, la probabilidad de que el segmento permanezca un cierto tiempo t , viene dado por $\psi(s, t)$. Esta función nos sirve para calcular el promedio estadístico:

$$\langle \sigma(t) \rangle = \int_0^L \psi(s, t) ds \quad V(8)$$

Si ahora definimos a $\Psi(\xi, t; s)$ como la probabilidad con la cual la cadena primitiva se mueve una distancia ξ , entonces uno de los dos extremos alcanza y rebasa la longitud de segmento s del tubo original. Esta probabilidad la correlacionamos con una ecuación unidimensional de difusión de la forma:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} \quad V(9)$$

con la siguiente condición inicial:

$$\psi(\xi, 0, s) = \delta(\xi). \quad V(10)$$

se entiende que

$$\delta(\xi) = \begin{cases} 1 & \text{cuando } \xi=0 \\ 0 & \text{cuando } \xi \neq 0 \end{cases} \quad V(10a)$$

En el momento en el cual $\xi=s$, el tubo ha alcanzado la magnitud del segmento s por uno de los extremos de la cadena primitiva, y $\psi(\xi, t; s)$ se desvanece (figura 5).² De igual manera, cuando $\xi = s - L$, el segmento del tubo es alcanzado por el otro extremo de la cadena y en $\psi(\xi, t; s)$ desaparece. Por lo que

$$\psi(\xi, t; s) = 0 \quad \text{cuando } \xi = s \text{ y } \xi = s - L \quad V(11)$$

La solución a la ecuación V(9) con esta condición antes mencionada es:^[6]

$$\psi(\xi, t; s) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2}{L} \operatorname{sen}\left(\frac{p\pi s}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{p\pi(s-\xi)}{L}\right) \exp(-p^2 t / \tau_d) \quad V(12)$$

donde

$$\tau_d = \frac{L^2}{D_c \pi^2} \quad V(13)$$

² Estrictamente hablando este argumento es válido en el límite cuando $a \rightarrow 0$. Para valores finitos de a , la condición de frontera no es tan simple, pero se sabe que la corrección es del orden de a/L .^[6]

Para que el segmento del tubo s permanezca, ξ puede estar entre $(s - L)$ y s , así que

$$\begin{aligned} \psi(s, t) &= \int_{s-L}^s \psi(\xi, t; t) d\xi = \\ &= \sum_{p, \text{ impar}} \frac{4}{p\pi} \text{sen} \left(\frac{p\pi s}{L} \right) \exp(-p^2 t / \tau_d). \end{aligned} \quad \text{V(14)}$$

Y reorganizando las ecuaciones V(7(b,c)), V(8) y V(14)

$$\langle P(t) \cdot P(0) \rangle = L \cdot \psi(t) = N b^2 \psi(t) \quad \text{V(15)}$$

donde

$$\psi(t) = \frac{1}{L} \int_0^L \psi(s, t) ds = \sum_{p, \text{ impar}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp(-p^2 t / \tau_d). \quad \text{V(16)}$$

El tiempo de relajación de $\langle P(t) \cdot P(0) \rangle$ está dado por τ_d . Este tiempo, como se observa en la ecuación V(13), se expresa como una función de la longitud de la cadena primitiva y el coeficiente de difusión de esta cadena en el medio. A este tiempo también se le conoce con el nombre de "tiempo de reptación" o "tiempo de desenlazamiento", dado que es el tiempo necesario que le toma a la cadena primitiva deslizarse por el tubo en que fue confinada al tiempo $t=0$. Bajo estas condiciones molécula siente la presencia del tubo y de la longitud de éste.

La ecuación V(15) concuerda con la ecuación descrita para el modelo de Rouse, refiriéndose en este caso a una cadena que está fija por sus

extremos: ⁽⁶⁾

$$\langle P(t) \cdot P(0) \rangle = Nb^2 \sum_{p: \text{impar}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp(-p^2 t / \tau_R) \quad V(17)$$

donde τ_R es el tiempo de relajamiento de Rouse,

$$\tau_R = \frac{\xi N^2 b^2}{3 \pi^2 k_B T} \quad V(18)$$

Esto mismo se puede constatar al observar la figura 6, en la cual se observa que a valores de tiempos muy grandes (frecuencias pequeñas), las curvas se sobreponen en una misma línea, lo que se explica por el hecho de que en este intervalo de frecuencias, los tiempos τ_d y τ_R caracterizan la dinámica de una cadena libre.

Por el contrario, la ecuación V(13) se puede reorganizar tomando las ecuaciones V(3) y V(4) como

$$\tau_d = \frac{1}{\pi^2} \frac{\xi N^2 b^4}{k_B T a^2} \quad V(19)$$

Un hecho notorio es que τ_d es proporcional a N^3 , lo que indica que es más grande que τ_R . Esto demuestra que las restricciones topológicas tienen un efecto determinante en los cambios de conformación en polímeros.

Predicción del Módulo de Pérdida, G''
a partir de T_R y T_d

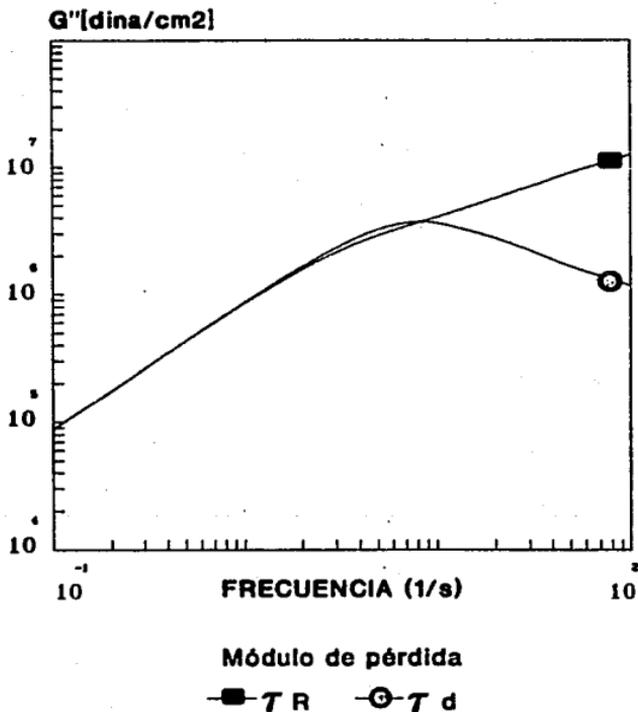


Figura 6
Datos para PBV, T=60°C

Lo que hemos analizado anteriormente nos permite definir el "número de pasos en una cadena primitiva" como:

$$Z = \frac{L}{a} = \frac{Nb^2}{a^2} \quad V(20)$$

De esta definición se puede obtener la relación que existe entre τ_d y τ_R como:

$$\tau_d / \tau_R = 3Z. \quad V(21)$$

que corrobora que τ_d mayor a τ_R .

La función $\psi(s, t)$ ha sido definida como la probabilidad con la cual el segmento del tubo original s permanece al tiempo t , aunque anteriormente se ha dicho que también representa la probabilidad con la cual un segmento de cadena primitiva s está en el tubo original al tiempo t . Cabe hacer notar esta distinción entre el segmento del tubo y el segmento de cadena primitiva, el primero está fijo en el espacio, mientras que el último se mueve con la cadena primitiva.

El comportamiento de la función $\psi(s, t)$ se muestra en la figura 7. Cuando el segmento s se sitúa en el punto medio de la longitud ($s=L/2$) se tienen grandes diferencias de tiempo en relación a τ_d . Por el contrario, mientras que el segmento s esté más cerca de los extremos de la cadena, el orden de la relación entre los tiempos es mínimo; lo que muestra que este segmento es sustituido casi inmediatamente. La función $\psi(t)$ representa la fracción promedio del tubo original que permanece al tiempo t . Esta función

es equivalente a la fracción promedio en que la longitud de la cadena primitiva permanece en el tubo original.

Cuando se quiere calcular el desplazamiento medio cuadrático del segmento de cadena primitiva $\langle (R(s,t) - R(s',t))^2 \rangle$, se recurre a una ecuación estocástica. Una ecuación estocástica es aquella que maneja variables aleatorias, ésta se encargará de describir el método para calcular las funciones de correlación en el tiempo del modelo, utilizando una descripción probabilística y la función de distribución Gaussiana ^[6].

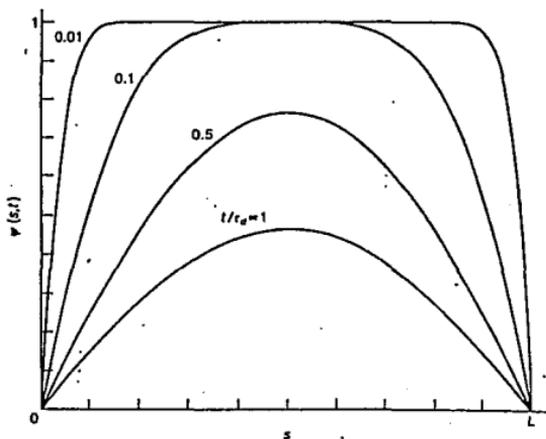


Figura 7. La función de probabilidad $\psi(s,t)$

V.2 TEORÍA MOLECULAR PARA LA VISCOELASTICIDAD DE LÍQUIDOS POLIMÉRICOS

V.2.1 MODELO DEL TUBO EN SOLUCIONES CONCENTRADAS DE POLÍMEROS Y POLÍMEROS FUNDIDOS.

Anteriormente se discutió la dinámica de un polímero dentro de una red fija, a continuación discutiremos la dinámica de polímeros en soluciones concentradas y fundidos. En estos sistemas, si todas las cadenas del polímero se mueven simultáneamente, se puede tomar el modelo de reptación para explicar este fenómeno. Si el polímero se mueve perpendicularmente a su propio contorno, éste interacciona con otras cadenas a su alrededor y habrá una gran resistencia. Por el contrario, si el polímero se mueve a lo largo de su propio contorno, el movimiento será mucho más fácil.

Se considerará que el polímero se confina, como ya se ha dicho, en una región tubular, y que la dinámica sea mediante un movimiento de reptación. Físicamente se representa como sigue: Mientras los desplazamientos del segmento del polímero son pequeños, el comportamiento que presenta es el de un líquido caracterizado con cierta viscosidad local, la cual es determinada por un coeficiente de fricción constante ζ . Por el contrario, el segmento no puede hacer un desplazamiento largo en una dirección arbitraria, la cual podría distorsionar muchas cadenas a su alrededor. Así que es una longitud característica la que distingue un desplazamiento corto o largo. Esta longitud está representada por a , que representa

aproximadamente el diámetro del tubo. Se observa claramente que es una gran simplificación caracterizar el efecto del ambiente por un solo parámetro. Una descripción más apropiada es el asignar un carácter viscoelástico al ambiente^[6]. Sin embargo, en este trabajo se procederá a usar el modelo simplificado.

Dentro de este armazón (representado por un tubo) se puede explicar la dinámica del polímero entrelazado. Si la longitud característica viene a ser semejante a a , la dinámica es a través de un movimiento de reptación. La figura 8, en la cual están trazadas las curvas para el módulo de pérdida (G''/G_0) con respecto a la frecuencia ($\omega \cdot \tau^3$) para cuatro polímeros que forman entrelazamientos (se seleccionó G'' dado que en éste se ve reflejado el efecto de los entrelazamientos e involucra la energía que se disipa en el sistema); muestra que cuando se tienen entrelazamientos en una cadena, existe una gran pérdida de energía, debido a que las moléculas interaccionan fuertemente. Esto causa un máximo de energía representado en esta figura. Después estos acomodamientos restringen los movimientos de las moléculas, lo que causa que se almacene energía y se produce el mínimo que se observa.

Por el contrario, si la longitud característica de un movimiento es más pequeña que a , el efecto de estar entrelazado no es muy importante, y la dinámica se puede explicar con el modelo de Rouse. Como se observa en la figura 8, cuando los valores de frecuencia son grandes todas las curvas se alinean en una misma. Esto es porque el movimiento del polímero no está afectado por los entrelazamientos, es decir, los segmentos de la molécula

³ Tiempo de relajación.

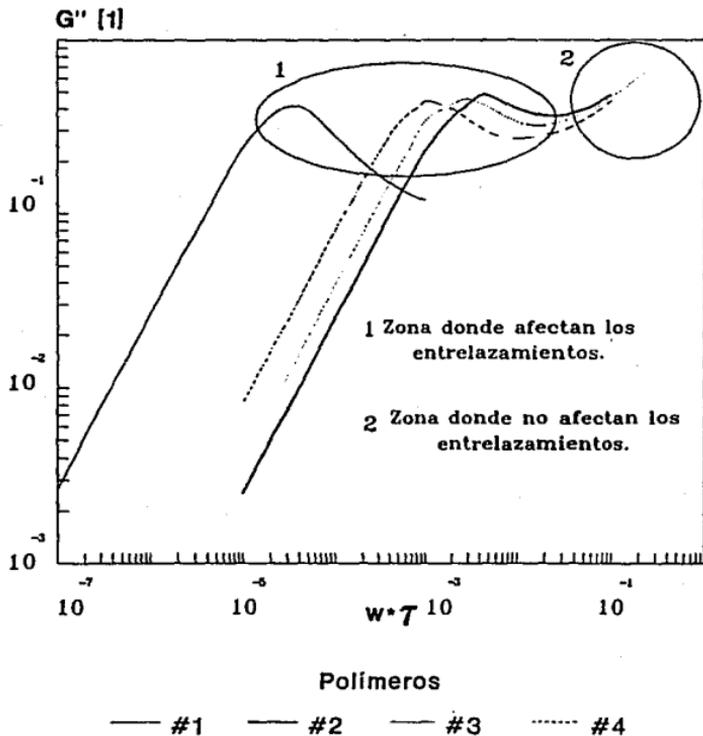
no están restringidas por el tubo, así que se mueven como moléculas independientes en un espacio libre (dinámica de Rouse). Este comportamiento también ocurre si...

i) Si el peso molecular es menor que un cierto valor o si la escala de tiempo es mayor a un valor característico, entonces la viscoelasticidad de polímeros fundidos puede ser explicada por el modelo de Rouse.^[6]

ii) Si su peso molecular es menor a un valor determinado, la relajación dieléctrica^[10,11] de los fundidos que tienen momentos dipolos a lo largo de la cadena principal es descrita por Rouse.

Polímeros con entrelazamientos

Módulo de pérdida



Modelo de Doi & Edwards
Var. Adimensionales
Figura 8

V.2.2 VISCOELASTICIDAD LINEAL

Las propiedades viscoelásticas de un material están completamente caracterizadas por una ecuación constitutiva, la cual nos muestra como se distribuyen los esfuerzos en un material que ha sufrido una deformación. El origen microscópico del esfuerzo se puede explicar al considerar un gas o líquido común, formado de moléculas pequeñas, que transfieren una cantidad de momentum debido a la colisión intramolecular de éstas. Esto da como resultado el esfuerzo.

Por lo tanto, consideraremos que en líquidos poliméricos el esfuerzo es debido principalmente a la fuerza intramolecular, y además es directamente proporcional a la orientación de los vectores de enlace del polímero. Los vectores de enlace indican la orientación de los enlaces entre las moléculas dentro de una cadena polimérica (figura 9).

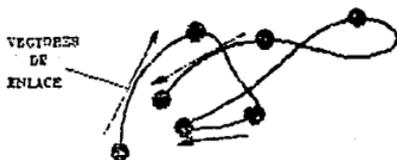


Figura 9. Representación de los vectores de enlace

La expresión para la ecuación constitutiva de un fluido común, relaciona el tensor gradiente de velocidades con el tensor de esfuerzos, que de ahora en adelante los denotaremos como $\kappa_{\alpha\beta}(t)$ y $\sigma_{\alpha\beta}(t)$ respectivamente.

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = (\kappa_{\alpha\beta}(t) + \kappa_{\beta\alpha}(t)) \eta \quad V(22)$$

En este tipo de materiales, esta expresión es más complicada, ya que el esfuerzo depende de un valor previo del tensor gradiente de velocidades y la dependencia generalmente no es lineal. Por lo tanto la relación es escrita con una función $F_{\alpha\beta}$ no lineal

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = F_{\alpha\beta}[\kappa_{\alpha\beta}] \quad \text{para } \kappa_{\alpha\beta}(t') \text{ con } t' < t. \quad V(23)$$

Es muy común que la perturbación del gradiente de velocidades sea pequeña, lo que da como resultado que la relación entre el esfuerzo y el gradiente de velocidades sea lineal. Esto involucra una función material como es el módulo de relajación de esfuerzos, que tomado desde tiempos largos hasta un tiempo dado t , expresa la contribución de las deformaciones a lo largo del tiempo, y se escribe como sigue:

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') (\kappa_{\alpha\beta}(t') + \kappa_{\beta\alpha}(t')) dt' \quad V(24)$$

Habiendo obtenido una ecuación constitutiva lineal (ecuación V(24)), veremos cómo calcular $G(t)$ de la mejor manera. Si consideramos el esfuerzo de relajación después de una cierta deformación escalón, al tiempo $t=0$ la deformación cortante γ es aplicada al sistema en equilibrio (figura 10a).

Debido a esta deformación se producen cambios en la conformación molecular que generan el esfuerzo, el cual relaja con el tiempo de acuerdo a cómo la conformación de los polímeros regresa al equilibrio (figura 10b).

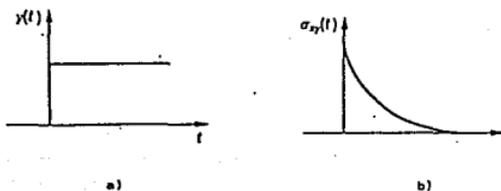


Figura 10. Una función escalón cortante

a) Comportamiento de una deformación escalón

b) Relajación del esfuerzo

De esta manera, el módulo de relajación de esfuerzos en régimen lineal puede ser obtenido por un simple argumento. Si tomamos como referencia el tiempo en el cual el material siente el efecto de las restricciones del tubo como τ_e (tiempo de enlazamiento), tenemos:

1) Para tiempos pequeños, donde se considera que $t < \tau_e$ ($\omega > 1/\tau_e$), la dinámica es descrita por el modelo de Rouse, en donde el módulo de relajamiento está dado por [6,9]

$$G(t) = \frac{C}{N} k_B T \sum_{p=1}^{\infty} \exp(-2tp^2/\tau_R) \quad (25)$$

dato que se observa experimentalmente que $\tau_e \ll \tau_R$, esta ecuación se aproxima

como sigue

$$\begin{aligned}
 G(t) &= \frac{C}{N} k_B T \int_0^{\infty} \exp(-2tp^2/\tau_R) dp \\
 &= \frac{C}{2\sqrt{2H}} k_B T \left(\frac{\tau_R}{t}\right)^{1/2} \quad (t < \tau_0)
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

11) Cuando $t > \tau_0$ ($\omega < 1/\tau_0$), el comportamiento del polímero ya no puede describirse por el modelo de Rouse, debido a que el polímero forma entrelazamientos; así que es en este momento cuando un comportamiento de reptación se verifica (figura 8). De acuerdo a la dinámica que describe el modelo del tubo, la relajación comprende dos procesos, el relajamiento de la longitud de la cadena, caracterizado por τ_R ; y el desenlazamiento del tubo deformado, caracterizado por τ_d . Sin embargo, en el régimen lineal (de pequeños valores de γ), el primer proceso no aparece debido a que el cambio de la longitud con la deformación cortante es una función par de γ ; por esta razón se desprecia el primer orden en γ . Así que la relajación para $t > \tau_0$ es solamente debido al desenlazamiento (figura 11).

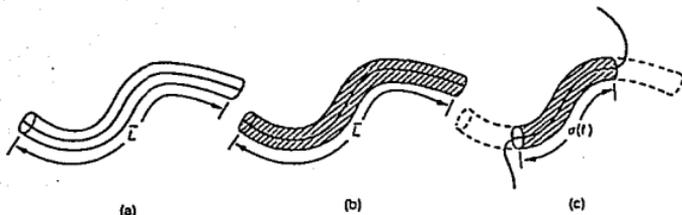


Figura 11. Explicación del esfuerzo de relajación después de pequeñas deformaciones escalón.

a) Antes de la deformación.

La conformación del tubo está en equilibrio.

b) Inmediatamente después de la deformación.

La parte deformada es indicada con líneas inclinadas.

c) Después de un tiempo t .

La cadena está parcialmente confinada en un tubo deformado.

En el caso en que $t \ll \tau_p$, el polímero entero es confinado en un tubo deformado. Conforme pasa el tiempo, el polímero reptará, y al tiempo t las partes cerca de los extremos del polímero se han desacoplado del tubo deformado, mientras que la parte media está todavía dentro. Esto concuerda con lo que se ha explicado anteriormente (ecuación V(7c)). Dado que únicamente el segmento que se encuentra dentro del tubo puede ser orientado y contribuye al esfuerzo, el esfuerzo es proporcional a la fracción $\psi(t)$ del polímero que todavía se encuentra dentro del confinamiento, por lo que el parámetro α se expresa en términos de un tiempo característico del sistema, que en este caso es el tiempo en el cual el segmento se entrelaza

(τ_0) , y está dado por^{16]}

$$a^2 \propto (k_B T b^2 / \zeta)^{1/2} \sqrt{\tau_0} \quad V(27)$$

asimismo, $G(t)$ se define como

$$G(t) = G_0 \psi(t) \quad \text{para } (t \geq \tau_0) \quad V(28)$$

donde G_0 es una constante y $\psi(t)$ que ya se ha definido en la ecuación V(16).

Para obtener G_0 , utilizamos el hecho de que $t = \tau_0$, en donde el comportamiento que describe el modelo de Rouse (ecuación V(26)) sobrepasa ligeramente al comportamiento descrito por reptación (ecuación V(28)), es decir, cuando $t = \tau_0$, no se tiene al polímero totalmente dentro del tubo, sino que todavía tiene movimiento libre. Por lo tanto

$$G_0 \propto G(\tau_0) \propto \frac{c}{N} k_B T \left(\frac{\tau_R}{\tau_0} \right)^{1/2} \quad V(29)$$

usando la ecuación V(27) para obtener una expresión de τ_0 como sigue:

$$\tau_0 \propto \frac{a^4 \zeta}{k_B T b^2} \quad V(30)$$

la expresión final para G_0 resulta

$$G_0 \propto \frac{c b^2}{a^2} k_B T \quad V(31)$$

y así se obtiene una expresión para $G(t)$, tomando la ecuación V(26),

$$G(t) = G_0 \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2} \quad \text{para } t \leq \tau_0 \quad \text{V(32)}$$

Finalmente las ecuaciones V(26) y V(32) dan el módulo de relajación cuando el polímero se encuentra en un alto grado de enlazamiento.

A partir de $G(t)$ podemos obtener las definiciones para los módulos elásticos G' y G'' , y así calcular la viscosidad a bajas frecuencias η_0 . Si G' y G'' se definen como

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \text{sen}(\omega t) G(t) dt \quad \text{V(33)}$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \text{cos}(\omega t) G(t) dt \quad \text{V(34)}$$

y tomando la definición $G(t)$ como se calculó en la ecuación V(26), el cálculo de los módulos es de la siguiente manera, para $t > \tau_0$,

$$G'(\omega) = G_0 \sum_{p:\text{impar}} \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \frac{(\omega \tau_d / p^2)^2}{1 + (\omega \tau_d / p^2)^2} \quad \text{para } \omega \tau_0 < 1 \quad \text{V(35)}$$

$$G''(\omega) = G_0 \sum_{p:\text{impar}} \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \frac{(\omega \tau_d / p^2)}{1 + (\omega \tau_d / p^2)^2} \quad \text{para } \omega \tau_0 < 1 \quad \text{V(36)}$$

al tomar la ecuación V(32) se puede obtener la definición para los módulos

elásticos como sigue cuando $t < \tau_0$.

$$G'(\omega) = G_0 \left(\frac{\pi}{2} \omega \tau_0 \right)^{1/2} \quad \text{para } \omega \tau_0 > 1 \quad \text{V(37)}$$

$$G''(\omega) = G_0 \left(\frac{\pi}{2} \omega \tau_0 \right)^{1/2} \quad \text{para } \omega \tau_0 > 1. \quad \text{V(38)}$$

En la figura 12 se muestran los módulos elásticos calculados a partir de estas dos últimas ecuaciones. Para tener un comportamiento continuo es posible acoplar las ecuaciones V(35) y V(37) para calcular $G'(\omega)$, así como las ecuaciones V(36) y V(38) para calcular $G''(\omega)$. La combinación de estas ecuaciones se hace a valores de frecuencia mayores a $1/\tau_d$ (el tiempo máximo de relajación correspondiente al desenlazamiento del tubo en un proceso de reptación), que es en donde se detecta que las moléculas tienen un alto grado de entrelazamiento y la dinámica de éstas está restringida por este fenómeno. En este momento empiezan a predominar las expresiones para cuando $t > \tau_0$; los resultados de hacer esta combinación se muestran en la figura 13.

$$G'(\omega) = G_0 \sum_{p: \text{impar}} \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \frac{(\omega \tau_d / p^2)^2}{1 + (\omega \tau_d / p^2)^2} + G_0 \left(\frac{\pi}{2} \omega \tau_0 \right)^{1/2} \quad \text{V(39)}$$

$$G''(\omega) = G_0 \sum_{p: \text{impar}} \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \frac{(\omega \tau_d / p^2)}{1 + (\omega \tau_d / p^2)^2} + G_0 \left(\frac{\pi}{2} \omega \tau_0 \right)^{1/2} \quad \text{V(40)}$$

para $t > \tau_d$

Es posible calcular la viscosidad η_0 tomando la ecuación V(25), obteniendo

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt = \frac{c}{N} k_B T \frac{1}{2} \tau_R \sum_{p=1}^{\infty} p^{-2} = \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{c k_B T}{N} \right) \tau_R = \frac{c \zeta}{36} N b^2 \quad V(41)$$

se puede escribir la ecuación V(41) en términos del peso molecular M , el peso del polímero por unidad de volumen ρ ($= cM/N_A$), y la constante universal de los gases R ($= N_A k_B$), donde N_A es el número de Avogadro.

$$\eta_0 = \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\rho RT}{M} \right) \tau_R \quad V(42)$$

Las ecuaciones para calcular τ_d y η_0 se simplifican utilizando las definiciones para ζ_0 ⁽⁹⁾, ζ ⁽⁶⁾ y M_e ⁽⁸⁾.

$$\zeta_0 = 36 \eta_0 M_0^2 / \rho a^2 M N_0 \quad V(43)$$

$$\zeta = \zeta_0 N \quad V(44)$$

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_0} \quad V(45)$$

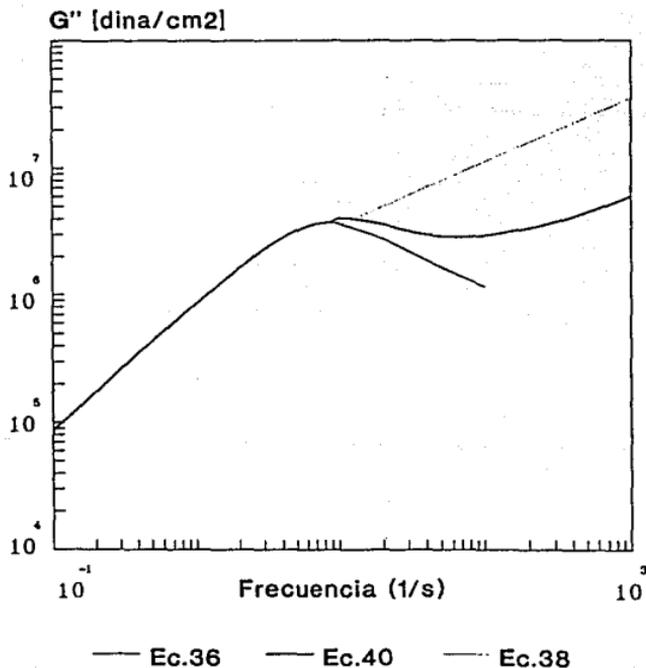
siendo ζ_0 el coeficiente de fricción debido a un movimiento de translación por monómero, M_0 el peso molecular del monómero, ζ el coeficiente de fricción de la cadena primitiva y M_e el peso molecular promedio entre dos puntos entrelazados y generan las siguientes expresiones para τ_d y η_0 ⁽⁹⁾

$$\tau_d = \left(\frac{15}{\pi^2} \right) M_e \eta_0 / \rho RT \quad V(46)$$

$$\eta_0 = \left(\frac{1}{15} \right) \rho N_0 a^2 \zeta_0 N^2 / M_e^2 M_0^2 \quad V(47)$$

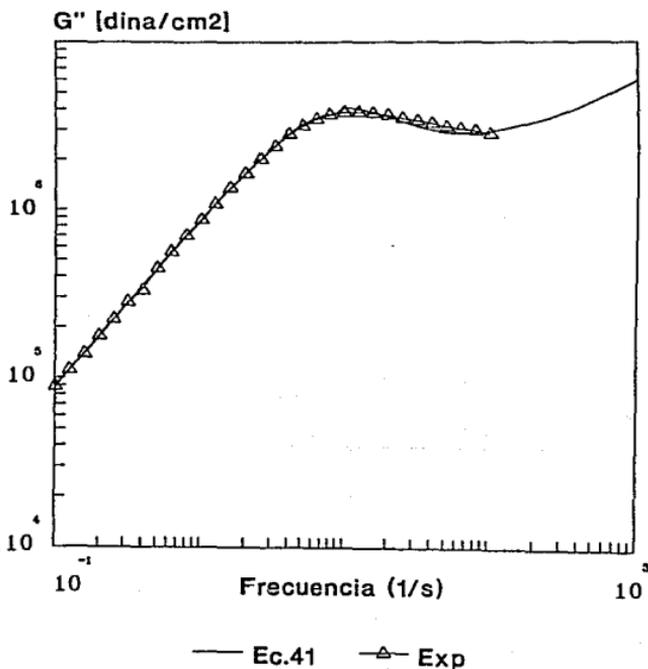
Un análisis de estas expresiones nos dice que τ_d y η_0 son directamente proporcionales a M^3 , lo que nos indica que la resistencia al movimiento y el tiempo que tarda el polímero en reponerse de una deformación, es en gran parte debido a su peso molecular. Asimismo, se observa que M_e es inversamente proporcional a G_0 , indicando que a mayores entrelazamientos (menor M_e) mejor estructura rígida al presentar un G_0 mayor.

Calculo de G'' con las Ec. del modelo de tubo



Modelo de Doi & Edwards
PBV, T=60°C
Figura 12

Comparación de la ecuación 41 con los datos experimentales



Modelo de Doi & Edwards
PBV, T=60°C
Figura 13

V.3 COMPARACION DE RESULTADOS TEORICOS CON EXPERIMENTALES

El Modelo de Doi y Edwards permitió analizar el comportamiento de ciertos materiales y caracterizarlos. Como se dijo en un principio, se han utilizado datos experimentales de elastómeros no entrecruzados, modificados y/o funcionalizados, prediciendo sus parámetros moleculares, sus propiedades viscoelásticas y su comportamiento micro y macroscópico. Se cuenta con datos experimentales de G' (módulo de almacenamiento), G'' (módulo de pérdida) y η^* (viscosidad compleja); propiedades que dependen de la frecuencia (inverso del tiempo), el peso molecular, y la temperatura. Además de datos de peso molecular promedio y microestructura (cis, trans, y grupos vinilos) como se reportó en el capítulo II.

Estos materiales tienen un comportamiento viscoelástico, ya que al aplicarles un esfuerzo se deforman de manera elástica, aunque fluyen ligeramente. El comportamiento de las propiedades de estos materiales se encuentra en la llamada *zona terminal* o *zona de flujo*, donde el período de oscilación es lo suficientemente grande, que permite que las moléculas al desplazarse comiencen a deslizarse y entrelazarse unas con otras ($t > \tau_0$); y en la *zona de saturación* o *zona de meseta*, donde G' casi no cambia con la frecuencia y G'' muestra un ligero máximo y un ligero mínimo.

Un punto importante es el concepto de red entrelazada (o la confinación de cada molécula en una región tubular), que está asociado con el tiempo de relajamiento de la zona terminal. Este tiempo (τ_d) es mucho más grande que el que pudiera tener en la ausencia de restricciones

topológicas y se incrementa rápidamente con el aumento del peso molecular (M_w). En contraste, los tiempos de relajamiento pequeños están gobernados por el mismo coeficiente de fricción monomérico, que caracteriza la rapidez de movimiento de traslación de segmentos cortos en la ausencia de entrelazamientos (Rouse). Como un resultado de este comportamiento, el módulo de almacenamiento, por ejemplo, está generalmente desplazado hacia frecuencias más bajas y se incrementa con el incremento del peso molecular. Este comportamiento se puede observar en la figura 14, la cual corrobora, tomando datos de poliestireno con distribución de pesos moleculares estrecha, que la zona terminal varía progresivamente hacia altas frecuencias con el decremento del peso molecular; y la zona donde el módulo de almacenamiento es constante, llega a ser más corta y menos plana^[9].

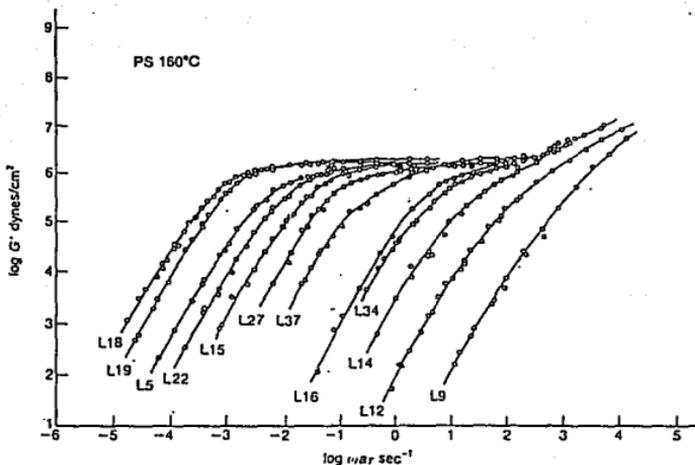


Figura 14. Comportamiento de G' según el peso molecular

A la izquierda se tiene el mayor peso molecular
y decrece a la derecha⁽⁹⁾.

El análisis consistió en predecir el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida y la viscosidad compleja para PB, PBF, PBV y PBVF. Los resultados se observan en las figuras 16, 17, 18 y 19, respectivamente.

PB
T=50° C
Propiedades viscoelásticas

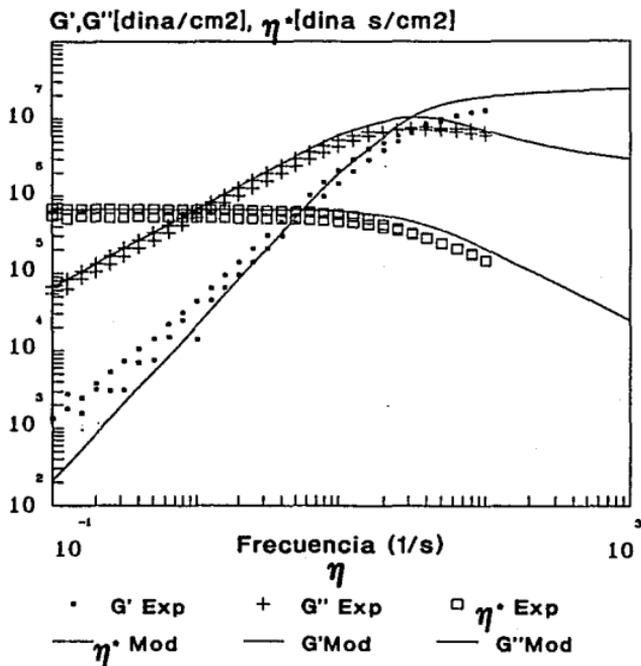


Figura 16
Modelo de Doi & Edwards
Te=0.000001 s
Me=1000

PBF

T=50 C

Propiedades viscoelásticas

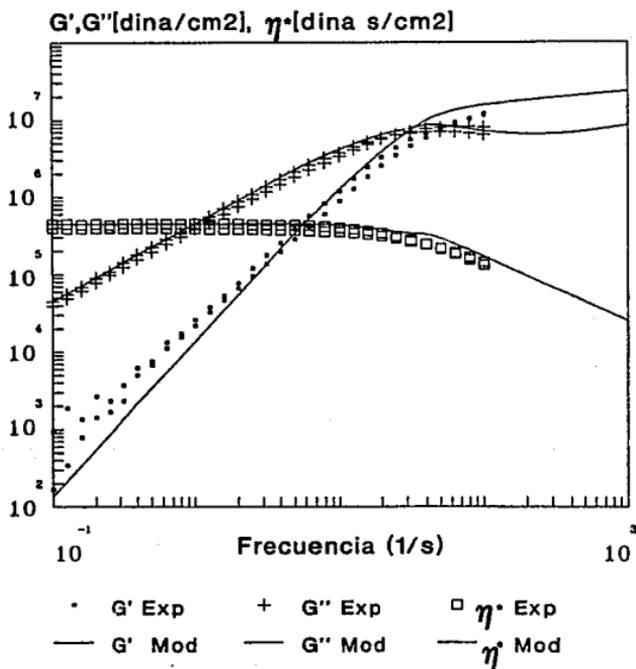


Figura 17
 Modelo de Doi & Edwards
 $Te=0.0001$
 $Me=1400$

PBV
T=50°C
Propiedades viscoelásticas

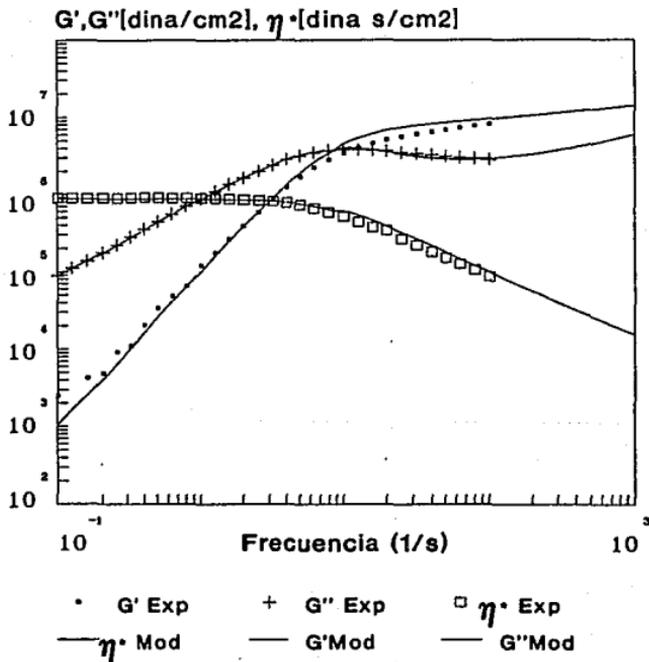


Figura 18

Modelo de Doi & Edwards
 $Te=0.00025$
 $Me=2800$

PBVF T=50 C

Propiedades viscoelásticas

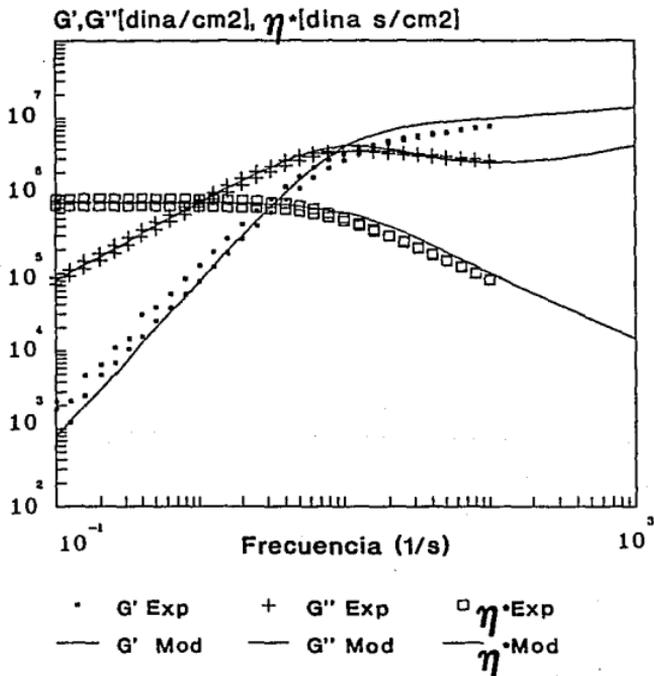


Figura 19

Modelo de Doi & Edwards
 $T_e=0.0001$
 $Me=2500$

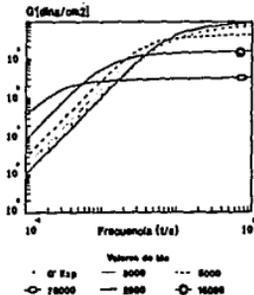
El procedimiento que se siguió para ello fue:

1) Calcular τ_d , el cual proviene de la ecuación V(46), ajustando para cada polímero un peso molecular de entrelazamiento que permita hacer semejantes las predicciones del modelo y los datos experimentales. Este desarrollo se puede observar en la figura 20. El valor de $1/\tau_d$ representa la frecuencia en la cual se localiza la abscisa del punto de cruce entre G' y G'' , como se puede ver en las figuras 16, 17, 18 y 19.

11) Una vez hecho el ajuste para τ_d , se ajustó τ_e usando las ecuaciones V(37) y V(38) para calcular G' y G'' . Un ejemplo de la evolución de este ajuste se muestra en la figura 21. El tiempo τ_e afecta los valores de la ordenada del punto en donde G' y G'' se intersectan. El ajuste de τ_e y $1/\tau_d$ definen la localización del punto de cruce de estos dos módulos.

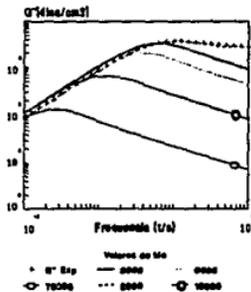
Los resultados de estos ajustes se muestran en la *Tabla V-1*:

Ajuste de "Me"
PBV
Módulo de almacenamiento



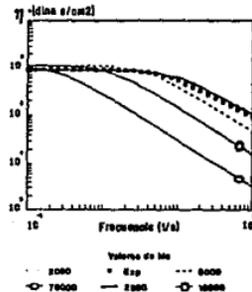
Método de Del & Edwards
T = 80°C
Figura 20a

Ajuste de Me
PBV
Módulo de pérdida



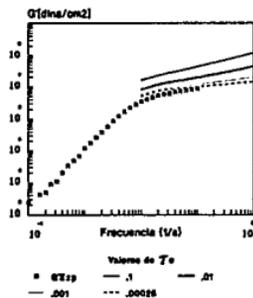
Método de Del & Edwards
T = 80°C
Figura 20b

Ajuste de Me
PBV
Viscosidad compleja



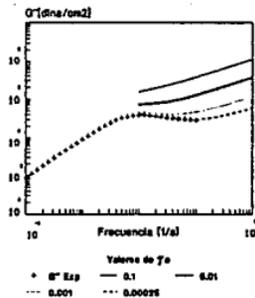
Método de Del & Edwards
T = 60°C
Figura 20c

Ajuste de T_e
PBV
Módulo de almacenamiento



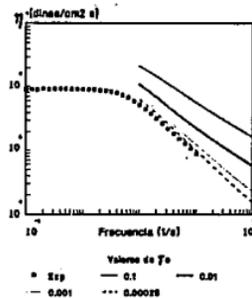
Módulo de Dal & Edwards
 $T = 60^\circ\text{C}$
Figura 21a

Ajuste de T_e
PBV
Módulo de pérdida



Módulo de Dal & Edwards
 $T = 60^\circ\text{C}$
Figura 21b

Ajuste de T_e
PBV
Viscosidad Compleja



Módulo de Dal & Edwards
 $T = 60^\circ\text{C}$
Figura 21c

Tabla V-1

MODELO DE DOI Y EDWARDS
ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES
RESULTADOS

	PB	PBF	PBV	PBVF
TIEMPOS DE RELAJAMIENTO:				
τ_d [s]	0.0322	0.0306	0.1190	0.099
τ_o [s]	1×10^{-6}	0.0001	0.00025	0.0001
VISCOSIDAD CUANDO LA RAPIDEZ DE DEFORMACION TIENDE A CERO				
η_o [dina s/cm ²]	530000	360000	700000	650000
PARAMETROS MOLECULARES				
Peso molecular promedio entre enlaces				
M_e [g/mol]	1000	1400	2800	2500
$M_e = \frac{\rho RT}{G_o}$				
Peso molecular número promedio (Se considera la longitud del contorno de un desplazamiento)				
M [g/mol]	80000	79000	76000	75000
$M = L = \frac{NB^2}{a}$				
Número promedio de enlaces por molécula				
$M/M_e = L/d$	80	56.43	27.14	30
El número de desplazamientos en una cadena primitiva				
$Z = \frac{L}{a} = \frac{NB^2}{a^2} = \frac{5M}{4M_e}$	100	70.5357	33.9285	37.5

Asimismo se anexa la tabla que se presentó en el capítulo II sobre la caracterización por GPC e IR, con el fin de poder comparar las distintas propiedades.

Tabla V-2				
Resultados de caracterización por GPC e IR				
Huestra	Vinilos %	Trans %	\bar{M}_n	I_d
PB	8	50	80000.	1.02
PBF	8	49	79000	1.02
PBV	70	—	76000	1.01
PBVF	71	—	75000	1.03

De los resultados mostrados en la Tabla V-1, para el tiempo de relajamiento τ_d (tiempo de desenlazamiento), que es el tiempo que caracteriza a la zona terminal, se observa que al compararlos con los tiempos de Maxwell son muy semejantes. Microscópicamente, esto indica que en esta zona es posible representar a las moléculas como si fueran elementos elásticos, donde se asigna una rigidez análoga a la contribución de un módulo de corte; y elementos viscosos, donde se asigna una resistencia friccional análoga a la contribución de una viscosidad. Estos elementos se representan como se muestra en la figura 22. Por lo tanto, este tiempo marca el inicio de la zona donde las moléculas se desenlazan y comparten el esfuerzo aplicado por la deformación en forma equitativa,

comportándose como un conjunto homogéneo de moléculas que fluye a cierta frecuencia. Este fenómeno se corrobora al observar la figura 23, donde se normalizaron las propiedades viscoelásticas con respecto a G_0 , la viscosidad compleja con respecto a η_0 y la frecuencia con τ_d . Se verifica que todas las moléculas se agrupan en la zona terminal, ya que en valores de frecuencia pequeños, las curvas coinciden en una misma.

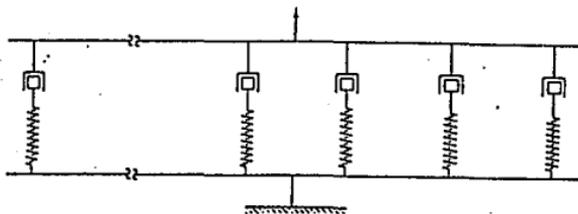
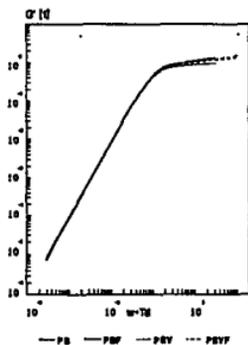


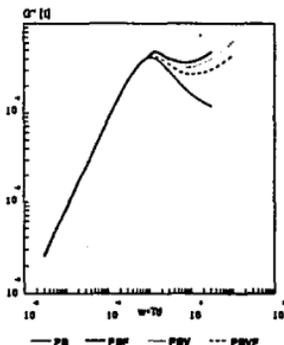
Figura 22. Representación del modelo generalizado de Maxwell

MODULO DE ALMACENAMIENTO, G'
T=50 C



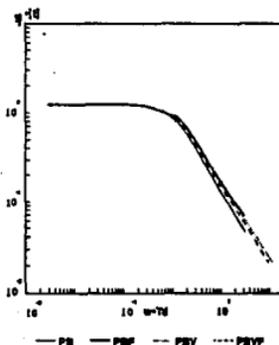
Modelo de Del & Edwards
Var. Adimensionalizado

MODULO DE PERDIDA, G''
T=50 C



Modelo de Del & Edwards
Var. Adimensionalizado

VISCOSIDAD COMPLEJA, η^*
T=50 C



Modelo de Del & Edwards
Var. Adimensionalizado

Figura 23

entrelazamiento es el mismo. Recordemos que τ_0 representa el momento en que una parte de la molécula (la parte que contribuye al esfuerzo), está dentro del tubo deformado. El comportamiento que presentan el PBF y PBVF es debido a que el grupo funcional que se encuentra en los dos polímeros, está en resonancia con valores de frecuencia grandes ($t \approx \tau_0$). Así el grupo funcional está sujeto a las restricciones de las otras cadenas, y precisamente ésta es la parte que se encuentra dentro del tubo. Por el contrario, los grupos vinilos no influyen en este tiempo, ya que estos no resienten las restricciones del tubo, lo que muestra que tienen movimiento libre como una molécula de Rouse.

Los valores de η_0 que se obtuvieron representan la medida de la resistencia que ofrecen las moléculas para fluir y su efecto se observa a valores pequeños de frecuencia (figura 27). El PBV fue el polímero con una viscosidad mayor, porque los grupos vinilos ofrecen bastante resistencia al movimiento, ya que la mayoría de ellos posiblemente se encuentren perpendiculares a la dirección de flujo de la cadena principal. Esto mismo ocurre para PBVF, pero no todas las cadenas con vinilos, porque algunas se encuentran afectadas por el grupo funcional y se alinean en la misma dirección que la cadena principal, lo que hace que disminuya la resistencia. La prueba del comportamiento descrito para PBVF es que el PBF muestra la viscosidad menor, lo que verifica que el grupo funcional se dirige en la misma dirección del flujo y que además ayuda a orientar a la maraña de cadenas. La viscosidad que muestra el PB es resultado de que sus cadenas son muy largas y grandes, mostrando una gran densidad de entrelazamiento, además de que tiene un 8% de grupos con vinilos. Por lo tanto tiene una viscosidad relativamente grande.

Como se describió anteriormente en la teoría del modelo de Doi y Edwards, el diámetro que se le asigna al tubo no se define con absoluta certeza. Sin embargo, un parámetro equivalente al diámetro puede ser M_e (peso molecular entre entrelazamientos). El parámetro M_e puede representar la medida de las restricciones topológicas que son responsables de los procesos de relajación muy lentos. En los resultados que se han obtenido, vemos que el PB tiene restricciones topológicas muy fuertes (un valor de M_e y τ_e muy bajo), seguido de PBF que muestra restricciones menos fuertes. PBVF muestra que sus moléculas están más separadas y finalmente en el PBV, sus moléculas están menos enmarañadas en comparación con los demás polímeros que se analizaron. Esto tiene mucha relación con el tiempo τ_e . Siendo el comportamiento microscópico responsable de estos valores de M_e , el mismo que explica los valores de τ_e .

El número promedio de entrelazamientos por molécula está representado por M/M_e . Este parámetro se aproxima a lo que el modelo representa como L/d , donde L es la longitud de un desplazamiento con Z pasos. El parámetro Z , cuantifica el número de desplazamientos que presenta la cadena primitiva. La tendencia de estos parámetros concuerda con el comportamiento observado para τ_e y M_e , ya habiendo sido explicado con anterioridad. De tal manera que todo se reduce a que PB es el que tiene mayor número de entrelazamientos, seguido de PBF, luego de PBVF y finalmente PBV.

Desde el punto de vista micro y macroscópico, se hará el análisis de las propiedades viscoelásticas G' y G'' que muestran estos polímeros.

G' es el llamado módulo de almacenamiento, porque es directamente

proporcional al promedio de energía almacenada en un ciclo de deformación; Es la medida de la energía elástica almacenada. Se observa que a tiempos largos se aproxima a cero con el decremento de la frecuencia, macroscópicamente esto significa que la energía almacenada por ciclo de deformación llega a ser despreciable comparada con la disipada como calor. Esto explica por qué la curva de G' está abajo de la curva para G'' , en las figuras 16, 17, 18 y 19. El tiempo que gobierna esta dinámica es τ_d , lo que hace que para una misma frecuencia, el polímero PBV tenga un valor de G' mayor al de los demás polímeros, ya que presenta estructura más consistente en flujo y un tiempo de desenlazamiento también mayor al de estos. De igual manera que PBF tiene el valor menor de G' , dado que presenta un tiempo τ_d menor a todos los demás.

En la figura de G' vs. ω (figura 25) se observa que a valores de frecuencia grandes, G' presenta una zona donde permanece casi constante, lo que está asociado con el espacio entre los puntos de entrelazamientos y es aproximadamente el valor de G_0 para cada polímero. Esta figura muestra que para valores de G_0 pequeños, el polímero presenta menores entrelazamientos (PBV y PBVF); y para valores de G_0 grandes, el polímero está más entrelazado (PB y PBF). El tiempo de relajamiento que gobierna esta dinámica es τ_e .

Molecularmente, la magnitud de G' depende del rearrreglo que presenta la longitud del contorno del tubo, así como de la conformación que puede tomar dentro de un periodo de deformación oscilatoria. De tal forma que para valores de frecuencia pequeños estos elastómeros muestran un arreglo de conformación diferente al arreglo que dan para valores de frecuencias

grandes como se observa en la figura 25, en la cual la curva para PBV a bajas frecuencias tiene el valor de G' mayor a las demás y a altas frecuencias este valor disminuye y para los demás polímeros se muestra la misma tendencia, es decir, para un valor determinado de frecuencia, en la zona de frecuencias pequeñas, PBV es el polímero con mayor valor de G' , seguido de PBVF, luego PB y finalmente PBF. Por el contrario, en la región de valores de frecuencia grandes, para un valor determinado de frecuencia, PB es el polímero con mayor valor de G' , seguido de PBF, luego PBVF y finalmente PBV. En la primera zona, PBV es el polímero que debido a su conformación almacena mayor energía, esto quiere decir que presenta mayor elasticidad; en cambio el PB presenta mayor elasticidad a valores altos de frecuencia.

G' a muy bajas frecuencias es proporcional a ω^2 , esto es indicio de que el material es viscoelástico. Los valores para los elástomeros que se analizan se muestran a continuación en la tabla II.

Tabla V-3				
VALOR DE LA PENDIENTE EN EN UNA CURVA EN ESCALA LOGARITMICA MODULO vs. ω				
	PB	PBF	PBV	PBVF
MOD. DE ALMACENAMIENTO	1.63	1.65	1.84	1.69
MOD. DE PERDIDA	0.95	0.96	0.95	0.92

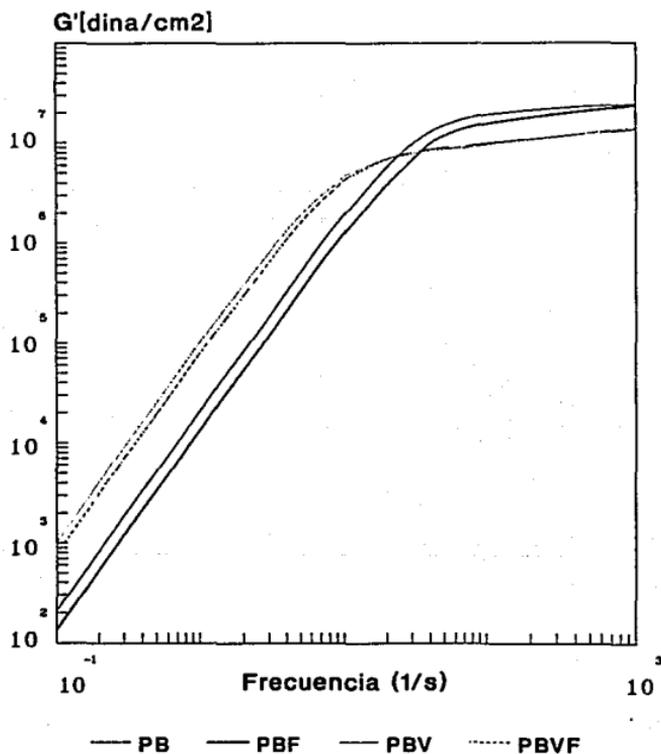
A G'' se le conoce con el nombre de *módulo de pérdida*, porque es directamente proporcional a la energía disipada como calor en un ciclo de deformación. En la figura 26 se puede observar el comportamiento de G'' con la frecuencia para los polímeros en cuestión. A muy bajas frecuencias, G'' es directamente proporcional a ω , mostrando una pendiente aproximada a la unidad en escala logarítmica. Los valores de las pendientes para la zona terminal de los polímeros que se analizan se dan en la tabla II. Estos valores, muestran que en esta zona, la frecuencia es tan baja que hace que las cadenas de los polímeros fluyan con viscosidad constante.

A valores intermedios de frecuencia, en la *zona de saturación*, se dan muy pequeños esfuerzos de relajación y el comportamiento se aproxima a ser completamente elástico; por lo tanto, la energía disipada es pequeña en deformaciones periódicas. De tal manera que en esta región, G'' tiende a ser considerablemente menor a G' . En esta zona, los cambios configuracionales de las cadenas principales disminuyen notablemente, ya que se empiezan a presentar los efectos de los entrelazamientos. Esto ocasiona que una gran cantidad de energía se pierda al tratar de acomodar a las cadenas, lo que hace que G'' muestre un máximo. La posición del máximo en la ordenada está dada conforme el valor del peso molecular promedio de los entrelazamientos. Para un peso de entrelazamientos menor, se observa un valor de G'' mayor, como se presenta para el PB; y para un peso de entrelazamientos mayor, el valor de G'' será menor, como se presenta en el PBV. Asimismo, para el PBF se muestra el máximo ligeramente abajo del máximo del PB; y el máximo de PBVF está ligeramente arriba del máximo para PBV. Esto verifica que los polímeros se entrelazan. La posición del máximo en la abscisa está dada por el valor de τ_d , que como se dijo con

anterioridad, la zona de valores de frecuencia bajos está caracterizada por este tiempo terminando su efecto en este punto.

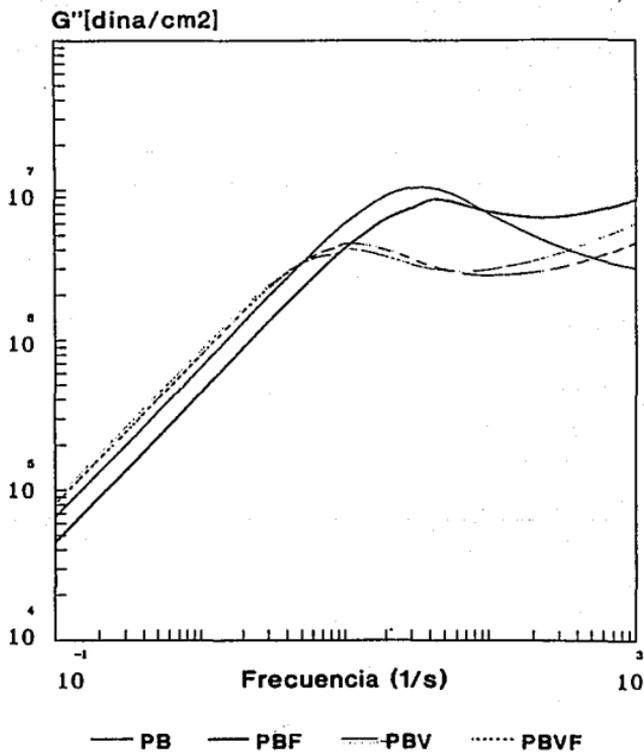
A altas frecuencias, se observa un efecto aproximadamente elástico, que según la teoría de Maxwell representaría que el movimiento de los amortiguadores viene a ser despreciable comparado con el movimiento de los resortes. Debido a este comportamiento, la viscosidad deja de ser constante y baja abruptamente (figura 27). Entonces los valores de G' comienzan a disminuir considerablemente hasta que presentan un mínimo. En términos moleculares esto viene a ser la ausencia de cualquier ajuste molecular capaz de disipar energía en una deformación, es decir, es debido a que las restricciones de las otras moléculas someten a una cadena dentro de las restricciones del tubo. La posición de la abscisa del punto mínimo de G' está dada por el tiempo de entrelazamiento, como se puede corroborar en la ecuación V(38). Lo que muestra que el PB que tiene un valor de τ_e menor a los otros, presenta el valor mínimo recorrido a muy altas frecuencias, seguido de los elastómeros PBF y PBVF que tienen un τ_e igual e intermedio en comparación con PB y PBV, y por tanto la abscisa del punto mínimo es la misma para los dos. Finalmente el que presenta el punto mínimo a frecuencias más bajas es PBV. La posición de la ordenada del punto mínimo está afectado por el acomodo de las moléculas, y esto tiene un efecto en el valor de la viscosidad, ya que si tiene una viscosidad mayor, la cantidad de energía que se disipa es también mayor, y viceversa. Este comportamiento a altos valores de frecuencia es debido a que cuando se tiene un N_e menor, la molécula está tan entrecruzada, que ofrece una gran resistencia. De tal forma que para un mismo valor de frecuencia, un polímero con N_e menor tendrá un valor de viscosidad mayor (figura 27).

MODULO DE ALMACENAMIENTO, G'
 $T=50^{\circ}\text{C}$



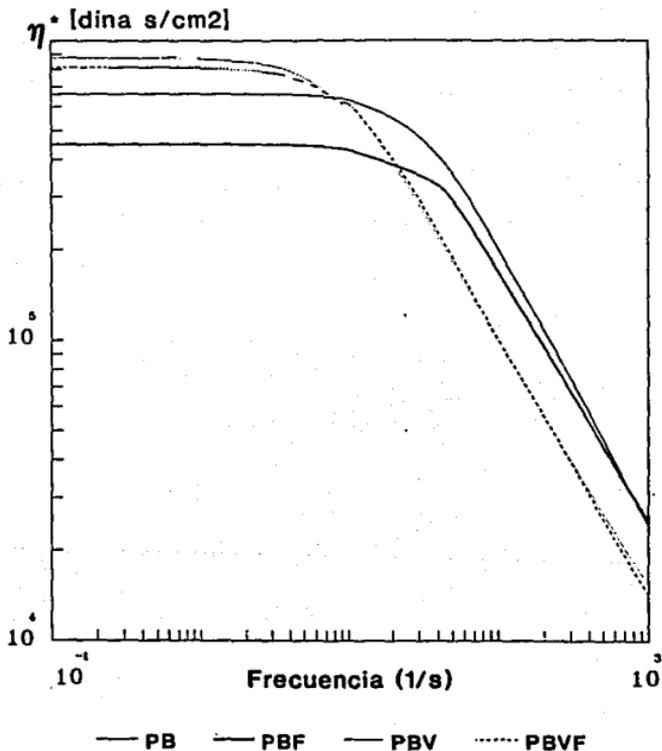
Modelo de Doi & Edwards
Figura 25

MODULO DE PERDIDA, G''
 $T=50^{\circ}\text{C}$



Modelo de Doi & Edwards
Figura 26

VISCOSIDAD, η^*
T=50°C



Modelo de Doi & Edwards
Figura 27

CAPITULO VI

ANALISIS DE RESULTADOS

VI.1 RESUMEN DE LOS MODELOS

De acuerdo a los tres modelos que se analizaron, sus teorías se reducen a lo siguiente:

VI.1.1 MODELO DE MAXWELL

El modelo de Maxwell predice el comportamiento viscoelástico predominante en los elastómeros, así también, el relativo utilizando un polímero de referencia para determinar que elastómero es más elástico o más viscoso.

El modelo de Maxwell predice un tiempo de relajación viscoelástico (λ), este tiempo indica la relación de los componentes elásticos con los componentes viscosos. También predice un tiempo en el cual la energía que se almacena es igual a la que se disipa, indicando éste un punto de equilibrio termodinámico. Este punto es muy importante porque indica que a tiempos mayores la entropía crece, mientras que como se indicó en el "modelo del tubo", debido a los entrelazamientos (tiempos menores) la entropía decrece por la elasticidad que presentan las moléculas.

Con las relaciones entre los números de Deborah se encontró que el

elástómero más elástico es el PBV, seguido del PBVF, PB y finalmente el PBF. En consecuencia y de acuerdo con el análisis de las relaciones, el PBF es el elástómero que presenta mayores propiedades viscosas, seguidos en forma decreciente por el PB, PBVF y PBV. Por último, se encontró que el *modelo de Maxwell* no predice el comportamiento de los elástómeros cuando se forman entrelazamientos.

VI.1.2 MODELO DE ROUSE

Este modelo utiliza conceptos moleculares en sus bases, lo que hace posible que la información que se pueda obtener sea de tipo molecular (parámetros moleculares). Uno de estos parámetros es τ_p , que representa un espectro de tiempos de relajación, ya que se calcula como una suma en p . Este tiempo reproduce el comportamiento que se tiene en la zona terminal y a muy altos valores de frecuencia (zona de transición). En valores donde aparece la zona de la meseta ya no predice el comportamiento porque la molécula cambia su dinámica (aparecen los entrelazamientos).

Dado que el modelo de Rouse que se considera en este trabajo es el que se desarrolló en el caso de que la molécula está entre los extremos (ΔX) y tiene una dinámica libre, el análisis consiste en cuantificar el efecto de la cantidad de moléculas contenida entre los extremos (M_p). Este efecto se verifica porque al PBV le corresponde un peso mayor que al PB, siendo que el PBV tiene un alto grado de grupos vinilos insertados, y el PB no. Así

también nos informa acerca de que existe una cierta interacción entre el grupo funcional y los grupos vinilos ya que el PBVF que se supone tiene dos grupos insertados en la cadena, no es el polímero que presenta mayor M_p , sin embargo, la explicación de este fenómeno es que existe una interacción entre estos dos grupos que hace que sea menor la cantidad de grupos vinilos que contiene y por lo tanto, menor M_p .

Otra prueba de la interacción entre los grupos vinilos y el grupo funcional, es que el valor de viscosidad para el PBF es el menor con respecto al que presentan los demás elastómeros, lo que nos hace suponer que esta interacción influye en la disminución de fricciones.

El modelo de Rouse no predice el comportamiento reológico cuando los elastómeros forman entrelazamientos, ya que no presenta una zona de meseta (G' es aproximadamente constante y G'' tiene un máximo y un mínimo), es decir, según este modelo, el elastómero adquiere un comportamiento rígido después de la zona de flujo ($G'' \approx G' \propto \omega^{1/2}$). De tal manera que el polímero deja de tener movilidad, sin embargo, como se analizó en el modelo del tubo, el polímero tiene restricciones topológicas fuertes pero no está inmóvil.

VI.1.3 MODELO DEL TUBO

Debido a que en los modelos que se explicaron anteriormente no se predecía el comportamiento que presentan los elastómeros cuando forman entrelazamientos, fue necesario buscar otro modelo que sí los tomara en cuenta. Es así como se llegó a deducir las ecuaciones del modelo de Doi y Edwards y se hizo el análisis correspondiente. Este análisis considera que las cadenas del polímero se encuentran confinadas en una región tubular, por lo que éstas resienten las restricciones topológicas impuestas por los entrelazamientos, obteniéndose la siguiente información:

Este modelo predice dos tiempos de relajación, *el tiempo de desenlazamiento* (τ_d) y *el tiempo de entrelazamiento* (τ_e). El primer tiempo caracteriza la zona de flujo, es decir, la relajación a la que se somete el polímero cuando fluye, debido a que todas sus cadenas se mueven en conjunto. El segundo es un tiempo que caracteriza la zona de la meseta, ya que es en esta zona donde se producen los entrelazamientos y son los responsables de que G' adquiera un valor constante y de que G'' presente un máximo y un mínimo. Este tiempo está relacionado con el espacio que existe entre los entrelazamientos; el parámetro que cuantifica al espacio entre entrelazamientos es M_e , de tal manera que si el polímero está más entrelazado consigo mismo, presentará un M_e menor y por lo tanto un τ_e también menor.

Otra información que se obtiene de este modelo es que los dos elastómeros que contienen al grupo funcional tienen el mismo tiempo τ_e . Esto es, que el grupo funcional está confinado en el tubo, a diferencia de

los grupos vinilos que no influyen en este tiempo. Pero sí influyen en el valor de viscosidad, ya que debido a su conformación ofrecen bastante resistencia al flujo.

También este modelo predice otros parámetros moleculares como, el número promedio de entrelazamientos por molécula (M/M_e), El número de desplazamientos (Z) y la longitud de un desplazamiento (L); que concuerdan con la tendencia descrita para τ_0 y M_e . Así también, provee información acerca de el comportamiento de las propiedades reológicas como se describió en el capítulo V.

VI.2 COMPARACION ENTRE LOS TRES MODELOS

Estos modelos fueron aplicados en la predicción de propiedades reológicas, y se utilizaron para explicar el comportamiento micro y macroscópico de 4 elastómeros obtenidos a partir del polibutadieno. Así, los párrafos siguientes tienen el objetivo de comparar los resultados obtenidos de ellos.

La zona terminal, en donde las moléculas se desplazan en conjunto con un tiempo de relajación dado, está perfectamente bien caracterizada por los tres modelos, con la diferencia que utilizan tiempos de relajación distintos. El modelo de Maxwell λ , el modelo de Rouse τ_p y el modelo del tubo τ_d ; pero logran reproducir esta zona porque los tres consideran que las moléculas tienen movilidad, y se mueven en conjunto a una frecuencia dada debido a que no se han formado aún entrelazamientos. Los tiempos λ y τ_d son semejantes y su diferencia se debe al ajuste que se realizó, que de haber sido más preciso, serían iguales. Esto es porque en esta zona es posible representar microscópicamente a las moléculas como si fueran elementos elásticos y viscosos. Con respecto al τ_p , aunque predice el comportamiento en esta zona, no es semejante a λ y τ_d porque en ésta, este tiempo toma en cuenta que la molécula tiene movimientos libres, lo que hace que el valor de τ_p se incremente dado que éste es proporcional al coeficiente de fricción monomérico ζ_0 , y que éste sea mayor por esta condición.

El tiempo de Rouse (τ_p) es diferente al que se utiliza en el modelo

del tubo (τ_R), debido a que este último considera que la molécula se encuentra fija por los extremos, y no tiene una gran movilidad. En cambio τ_p , como se mencionó anteriormente, fue desarrollado pensando que la molécula tiene movimientos libres entre sus extremos.

De los tres modelos, principalmente se utiliza el *modelo de Maxwell* para caracterizar al comportamiento viscoelástico de los elastómeros; el *modelo de Rouse* para conocer el comportamiento molecular en la zona de flujo y el *modelo del tubo* para determinar el comportamiento de estos elastómeros cuando forman entrelazamientos. El *modelo mecánico (Maxwell)* predice básicamente el comportamiento viscoelástico de los elastómeros con la ayuda del λ y del comportamiento elástico relativo con las relaciones entre los *números de Deborah* de estos.

Los *modelos moleculares (Rouse y del tubo)* predicen dos pesos moleculares promedios, el *peso molecular promedio relativo (M_p)* y el *peso molecular promedio de entrelazamientos (M_e)*. Con éstos dos pesos se puede suponer la estructura molecular de los elastómeros, así como las posibles interacciones relativas entre las moléculas. Además el *modelo del tubo* provee mayor información molecular con la ayuda de parámetros moleculares tales como L , Z y M/M_e .

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Las conclusiones que puedo obtener de este trabajo son diversas e importantes con respecto a los objetivos que me propuse al inicio, pero también me complace enormemente que al finalizar este trabajo haya logrado el más importante para mí, *aprender*.

El objetivo planteado al inicio acerca de la caracterización reológica de los elastómeros se cumplió, debido a que los valores del tiempo de relajación de los modelos caracterizan dos zonas reológicas importantes en las que los datos experimentales se determinaron. La primera zona en una escala de frecuencias es la *zona terminal o de flujo*, la cual caracteriza principalmente el comportamiento viscoelástico de los materiales. Esta zona se encuentra caracterizada por el *tiempo de relajación viscoelástico* λ , el *tiempo de desenlazamiento* τ_d y el *tiempo de Rouse* τ_p . El primer tiempo determina el comportamiento viscoelástico de los elastómeros, obteniéndose una clasificación relativa de estos que a continuación se muestra. El PBV es el que presenta mayores propiedades elásticas (*en la zona de flujo*), seguido en orden por PBVF, PB y PBF; estos dos últimos muestran un comportamiento viscoso mayor al de los anteriores. De acuerdo con estos resultados es fácil concluir que los grupos vinilos influye enormemente en el polibutadieno, imprimiéndole un carácter elástico, pero el grupo funcional tienen mayor influencia en el polibutadieno, ya que aún al PBVF se le impone el comportamiento viscoso dado por esta molécula. El tiempo τ_d

(tiempo de desenlazamiento) predice la zona donde las moléculas se desenlazan dados los valores de frecuencia bajos. Este tiempo tiene que ver con parámetros moleculares como ζ_0 , que en este caso, debido a la rigidez de los grupos vinilos insertados, es mayor en los elastómeros que tienen estos grupos. También este efecto se refleja en los valores de η_0 que muestran los elastómeros. Por lo que de acuerdo con los tres modelos, el PBV presenta mayor viscosidad, después el PBVF y en menor grado el PB y PBF, donde estos últimos muestran un módulo de corte mayor (ecuación III(3)). Lo anterior concuerda con lo descrito por la ley de Newton y la ley de Hooke.

Un parámetro muy importante en la caracterización es el M_p (peso molecular relativo) que indica cuantitativamente la cantidad de submoléculas distribuidas a lo largo de una distancia ΔX ; este parámetro indica que el PBV tiene mayor cantidad de moléculas en una distancia equivalente en los cuatro elastómeros. Además informa de una cierta interacción entre el grupo funcional y el grupo vinilo, que no se sabe exactamente cuál es, pero es evidenciada por el hecho de que el PBVF tiene un peso menor al esperado, ya que tiene dos grupos introducidos y presenta un peso menor al PBV. Así también para el PBF, que es el que tiene menor valor de M_p , lo que hace suponer que esta interacción permite menor inserción de grupos a los elastómeros.

Por lo que respecta a la otra zona, la zona donde se forman enlazamientos entre las moléculas (zona de la meseta), se encuentra caracterizada por τ_e (tiempo de entrelazamientos). Este parámetro está relacionado con el M_e (peso molecular promedio de entrelazamientos) e

indica el inicio del efecto de restricciones del tubo. Para $t < \tau_0$, la cadena se comporta como una cadena de Rouse en un espacio libre, mientras que para $t > \tau_0$, la molécula registra las restricciones impuestas por el tubo (entrelazamientos), es decir, entre más entrelazada esté la molécula, el espacio entre los enlaces es menor (PB). Por el contrario, un peso mayor indica que la molécula está menos entrelazada (PBV). Otro hecho muy importante es que para PBF y PBVF los tiempos son los mismos; esto indica que las moléculas de los grupos funcionales están sujetas a las restricciones que el modelo supone.

Los valores de η_0 se dan de acuerdo al grupo que contenga la molécula. Si son vinilos la viscosidad es alta (PBV), si es funcionalizado la viscosidad es menor (PBF). Para el PB es una viscosidad que concuerda con su estructura, ya que no tiene alto grado de vinilos (tiene menor η que PBV y PBVF) y no tiene influencia del grupo funcional (PBF). Los valores predichos para ésta en el PBF, muestran la influencia del grupo funcional en la molécula entera, debido a que de alguna forma interacciona con ésta y hace que la resistencia al flujo disminuya.

Con respecto a los demás parámetros que predice el *modelo del tubo* (L/d , y Z), estos concuerdan con la tendencia que sigue el M_e , es decir, a mayor número de entrelazamientos, mayor número de entrelazamientos por molécula (L/d) y por lo tanto mayor número de desplazamientos de la cadena primitiva (Z).

La aplicación de estos elastómeros depende de sus propiedades, por lo que si se requiere de un polímero elástico al aplicarle una deformación en

la escala de valores pequeños de frecuencia, el adecuado es el PBV; si se requiere un polímero viscoso, el adecuado es el PBF. Si se aplica una deformación en la escala de frecuencias grandes, el material más elástico es el PB y los más viscosos entonces serán PBV o PBVF.

CAPITULO VIII

GLOSARIO

A lo largo de este trabajo se manejaron diferentes conceptos que son necesarios para una persona que no está familiarizada con el tema. Por lo tanto a continuación se ilustran algunas definiciones sencillas de algunos términos.

LAS LEYES DEL MOVIMIENTO DE NEWTON

- 1) *Primera ley.* Un cuerpo permanecerá en movimiento o reposo a menos que una fuerza externa modifique su estado.

- 11) *Segunda ley.* La rapidez de cambio de momentum en un cuerpo es proporcional a la resultante de la fuerza aplicada, el cambio se da en la dirección de la fuerza.

- 111) *Tercera ley.* A toda acción corresponde una reacción de la misma intensidad pero en sentido contrario.

EQUACION CONSTITUTIVA

La ecuación constitutiva relaciona todos los componentes del esfuerzo (volumétrico o cortante) y la deformación. Es una característica única del material que lo describe en cualquier tipo de deformación o flujo, sin tomar en cuenta su complejidad o el número de componentes del esfuerzo y la deformación involucrados. Representa la descripción general del comportamiento del material.

FUNCION MATERIAL

Una función material para un material dado es una relación entre componentes específicos del esfuerzo y la deformación, y por lo tanto es

una función especial de la ecuación constitutiva. Las funciones materiales pueden ser determinadas directamente de las componentes específicas de la fuerza y el desplazamiento medidas en el laboratorio, y pueden ser expresadas en términos de ecuaciones empíricas que relacionen los componentes del esfuerzo y la deformación. El número de funciones materiales que pueden ser determinadas está limitado por las variables medibles en el material en un estado de deformación, el rango de condiciones que puede ser alcanzado mientras se realizan las pruebas y el grado para medir las variables físicas permitido para referir al esfuerzo y la deformación en algún punto del material.

PROPIEDAD MATERIAL

Se sabe que las propiedades mecánicas y reológicas de un material son los valores de parámetros escalares que se requieren para definir una relación entre el esfuerzo y la deformación. Así éstas son definidas para un *modelo*, que comprende una ecuación específica seleccionada para representar esta relación. Dado que un *modelo* puede ser deducido para representar cualquier función material medible, las propiedades materiales son muchas veces definidas en términos de tales modelos. Si una ecuación constitutiva puede ser originada para que represente todas las funciones materiales medibles, ésta comprende el *modelo* general del material. En este caso, todas las propiedades materiales pueden ser expresadas en términos de los parámetros necesarios para definir el *modelo*, que en este caso, comprende las propiedades materiales fundamentales.

TIEMPO DE RELAJACION

Es un tiempo característico del material, que representa la escala de tiempo para el esfuerzo de relajación, y es por lo tanto llamado *tiempo de relajación*.

ELASTOMERO

Materiales que pueden ser deformados reversiblemente a temperatura constante y bajo condiciones normales.

TERMOPLASTICO

Materiales que pertenecen al grupo de los plásticos a los cuales si se les aplica un esfuerzo, no regresan a su forma original cuando el esfuerzo cesa, y si el esfuerzo es lo suficientemente grande pueden llegar a romperse. Sin embargo, estos polímeros se ablandan por calentamiento, razón por la cual se denominan como *termoplásticos*. En este estado blando se pueden moldear o extruir.

CAPITULO IX
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Edwards, S.F., Proc. Phys. Soc.
92, 9 (1967)
- [2] Edwards, S.F., Polymer,
9, 140 (1977)
- [3] Treloar, L. R. G.,
"The Physics of Rubber Elasticity"
(3rd Edn.) Clarendon Press,
Oxford (1975)
- [4] De Gennes, P.G., J. Chem. Phys.
55, 572 (1971)
- [5] Doi, M., Polymer J.
5, 288 (1973)
- [6] Doi, M. y Edwards, S.F.,
"The Theory of Polymer Dynamics"
Clarendon Press, Oxford (1986)

- [7] Doi, M. y Edwards, S.F., J.C.S. Far Trans II
74, 1789 (1978)
- [8] W. W. Graessley, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.
18, 27 (1980)
- [9] J. P. Ferry
"Viscoelastic Properties of Polymers"
Third Edition, John Wiley & Sons, INC
USA, (1980)
- [10] Margolis, J. M.
"Conductive Polymer and Plastics"
Chapman and Hall
USA (1989)
- [11] Jonsher, A. K.
"Dielectric Relaxation in Solids"
Chelsea Dielectrics Press.
London (1983)
- [12] Aklonis, J. J. & MacKnight, W. J.
"Introduction to Polymer Viscoelasticity"
John Wiley & Sons
USA (1983)

- [13] Flory, P. J.
"Statistical Mechanics of Chain Molecules"
Interscience
USA (1969)
- [14] F. Bueche, J. Chem. Phys.
20, 1959 (1952)
- [15] Darby, Ronald
"Viscoelastic Fluids"
Marcel Dekker, INC
USA (1976)
- [16] Bird, R. B., Stewart, W. E., y Lighfoot, E. N.
"Fenómenos de Transporte"
Ed. Reverté
México (1986)
- [17] Elias, H-G.
"Macromolecules Vol. 1"
Ed. Plenum Press.
USA (1977)
- [18] Hofmann, W.
"Rubber Technology Handbook"
Hanser Publishers
Federal Republics of Germany (1989)

- [19] Manero, O.
"Apuntes del curso de Reología"
(spi)
- [20] Herrera, R.
"Resumen de Síntesis y Caracterización
de Elastómeros"
(spi)
- [21] Morrison, R. T. & y Boyd, R. N
"Química Orgánica"
Ed. Addison-Wesley, Iberoamericana
México (1986)