



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Modelado del comportamiento reológico de adhesivos sensibles a
la presión

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA QUÍMICA)

P R E S E N T A
ALEJANDRO CORTÉS MARTÍNEZ
(INGENIERO QUÍMICO)

Director de Tesis:
Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

ÍNDICE

	Pág.
Tablas.....	IV
Figuras.....	V
Resumen.....	1
Abstract.....	2
1. Introducción.....	3
2. Objetivos e hipótesis.....	4
3. Antecedentes y Marco Teórico.....	5
3.1 Adhesivos sensibles a la presión.....	5
3.2. Reología y viscosidad lineal.....	6
3.3 Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (PSTT).....	9
3.4 Teorías de la rapidez absoluta y de volumen libre para a_T	10
3.5 Modelos Reológicos.....	11
3.5.1 Modelo de Maxwell.....	11
3.5.2 Modelo de Maxwell Generalizado.....	13
3.5.3 Modelo de Caja.....	14
4. Análisis de datos experimentales.....	17
4.1. Recepción de datos experimentales, agrupados para curva maestra.....	17
4.2. Separación en grupos individuales de acuerdo a la temperatura.....	21
4.3. Comparación de los diferentes parámetros reológicos experimentales.....	32
4.4 Curva maestra para el grupo de datos en el intervalo de temperaturas de -5 °C a 110 °C.....	43
4.5 Trabajo con los datos experimentales.....	47

5. Desarrollo y resultados del modelado.....	53
5.1 Aplicación del modelo de Maxwell al grupo de datos experimentales.....	53
5.2 Modelado empleando Maxwell generalizado con λ experimentales y calculadas.....	56
5.3 Construcción y comparación de la curva maestra experimental, con las curvas generadas mediante los diferentes modelos de Maxwell.....	67
5.4 Construcción con el modelo de caja.....	74
5.5 Construcción y comparativo de curva maestra experimental y caja.....	82
5.6 Construcción de curvas maestras sin la necesidad del factor \mathbf{a}_T	83
6. Conclusiones.....	89
Bibliografía.....	91
Apéndice.....	92

Tablas

	Pág.
Tabla 1. Datos experimentales y cálculo de funciones reológicas a -5 °C.....	21
Tabla 2. Recopilación de los valores característicos de λ para cada temperatura de prueba.....	30
Tabla 3. Datos con Maxwell generalizado y λ experimental.....	56
Tabla 4. Datos con Maxwell generalizado y λ calculada.....	56
Tabla 5. Distribución de diferentes contribuciones, en el modelado de G'' con Maxwell Generalizado y λ experimental.....	58
Tabla 6. Distribución de diferentes aportaciones, en el modelado de G' con Maxwell Generalizado y λ experimental.....	59

Figuras

	Pág.
Figura 3.1 Modelo de Maxwell simple.....	12
Figura 3.2 Modelo de Maxwell Generalizado.....	13
Figura 3.3 Distribución de tiempos de relajamiento tipo caja.....	15
Figura 3.4 Módulos G' y G'' en función de la frecuencia. La distribución de tiempos de relajamiento es de tipo caja.....	16
Figura 4.1 Polímero y adhesivo con 0% I.....	18
Figura 4.2 Polímero y adhesivos con 5% I.....	19
Figura 4.3 Polímero y adhesivos con 65% I.....	20
Figura 4.4 Gráfico generado con datos experimentales a -5 °C.....	22
Figura 4.5 Gráfico generado con datos experimentales a 10 °C.....	23
Figura 4.6 Gráfico generado con datos experimentales a 25 °C.....	24
Figura 4.7 Gráfico generado con datos experimentales a 40 °C.....	25
Figura 4.8 Gráfico generado con datos experimentales a 55 °C.....	26
Figura 4.9 Gráfico generado con datos experimentales a 70 °C.....	27
Figura 4.10. Gráfico generado con datos experimentales a 90 °C.....	28
Figura 4.11. Gráfico generado con datos experimentales a 110 °C.....	29
Figura 4.12 Lambda (λ) en función de la temperatura.....	30
Figura 4.13 Lambda (λ) en función de la temperatura en escala logarítmica.....	31
Figura 4.14. Lambda (λ) en función de ω_c	31
Figura 4.15 Lambda (λ) en función de ω_c en escala logarítmica.....	32
Figura 4.16. Comparación de lambda (λ) a diferentes temperaturas experimentales	33
Figura 4.17. Comparación de G' a diferentes temperaturas experimentales.....	34

Figura 4.18. Comparación de G'' a diferentes temperaturas experimentales.....	35
Figura 4.19. Comparación de G^* a diferentes temperaturas experimentales.....	36
Figura 4.20. Comparación de η' a diferentes temperaturas experimentales.....	37
Figura 4.21. Comparación de η'' a diferentes temperaturas experimentales.....	38
Figura 4.22. Comparación de η^* a diferentes temperaturas experimentales.....	39
Figura 4.23. Comparación de $\tan(\delta)$ a diferentes temperaturas experimentales.....	40
Figura 4.24. Comparación simultánea de los efectos de temperatura y ω sobre G^* y $\tan(\delta)$	41
Figura 4.25. Gráfica Cole-Cole (G' vs G'') considerando las diferentes temperaturas de trabajo.....	42
Figura 4.26 Curva maestra con datos experimentales (G' y G'').....	43
Figura 4.27. Curva maestra con datos experimentales (G' , G'' y G^*).....	44
Figura 4.28 Curva maestra con datos experimentales ($\tan(\delta)$ y G^*).....	45
Figura 4.29 Curva maestra con datos experimentales ($\tan(\delta)$).....	46
Figura 4.30 Comparación de G' , G'' y G^* a $-5\text{ }^\circ\text{C}$	47
Figura 4.31 Comparación de η' , η'' y η^* a $-5\text{ }^\circ\text{C}$	48
Figura 4.32 Comparación con datos experimentales de $\tan(\delta)$ y G^* a $-5\text{ }^\circ\text{C}$	49
Figura 4.33 Comparación con datos experimentales de G' y G'' a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ (Cole-Cole).....	50
Figura 4.34 Comparación con datos experimentales de $\tan(\delta)$ y G^* a $-5\text{ }^\circ\text{C}$	51
Figura 4.35 Comparación con datos experimentales de $\tan(\delta)$ y G^* en función de ω a $-5\text{ }^\circ\text{C}$	52
Figura 5.36 Comparación de G' y G'' experimentales y Maxwell con λ_{exp} y G_0 a $-5\text{ }^\circ\text{C}$	54
Figura 5.37 Comparación de G' y G'' experimentales y Maxwell con λ_{calc} y G_0 a $-5\text{ }^\circ\text{C}$	55

Figura 5.38 Comparación de G' y G'' a -5 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado.....	57
Figura 5.39 Comparación de G' y G'' a 10 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado.....	60
Figura 5.40 Comparación de G' y G'' a 25 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado	61
Figura 5.41 Comparación de G' y G'' a 40 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado	62
Figura 5.42 Comparación de G' y G'' a 55 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado	63
Figura 5.43 Comparación de G' y G'' a 70 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado	64
Figura 5.44 Comparación de G' y G'' a 90 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado	65
Figura 5.45 Comparación de G' y G'' a 110 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado	66
Figura 5.46 Curva maestra con Maxwell Generalizado y λ experimental.....	67
Figura 5.47 Curva maestra con Maxwell Generalizado λ calculada.....	68
Figura 5.48 Curva maestra con Maxwell λ experimental.....	69
Figura 5.49 Curva maestra con Maxwell λ calculada.....	70
Figura 5.50 Curvas maestras, experimental y con el modelo de Maxwell Generalizado y λ experimental.....	71
Figura 5.51 Curvas maestras, experimental y con el modelo de Maxwell Generalizado y λ calculada.....	72
Figura 5.52 Curvas maestras, experimental y con el modelo de Maxwell Generalizado.....	73
Figura 5.53 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a -5 °C.....	74
Figura 5.54 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 10 °C.....	75

Figura 5.55 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 25 °C.....	76
Figura 5.56 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 40 °C.....	77
Figura 5.57 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 55 °C.....	78
Figura 5.58 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 70 °C	79
Figura 5.59 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 90 °C.....	80
Figura 5.60 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 110 °C.....	81
Figura 5.61 Curvas maestras, experimental y con el modelo de Caja.....	82
Figura 5.62 Comparación de a_T , λ y λ_T de acuerdo a las temperaturas empleadas en las mediciones reológicas.....	83
Figura 5.63 Comparación de la Curva Maestra para G' y G'' con a_T (rombos♦) y λ_T (cuadros□).....	85
Figura 5.64 Comparación de la Curva Maestra con los diferentes modelos con a_T ...	86
Figura 5.65 Comparación de la Curva Maestra con los diferentes modelos con λ_T ...	87
Figura 5.66 Comparación de Curva Maestra para G' y G'' con modelo de caja construida en función de a_T y λ_T	88

Resumen

Los materiales llamados adhesivos sensibles a la presión (ASP), que se caracterizan por tener la capacidad de adherirse instantáneamente a una gran variedad de superficies aplicando presiones muy pequeñas tienen un comportamiento viscoelástico relativamente complejo, en consecuencia su modelamiento matemático representa retos interesantes.

En este trabajo se modeló el comportamiento viscoelástico lineal de un adhesivo sensible a la presión, que fue caracterizado mediante pruebas de esfuerzo cortante simple oscilatorio, realizadas variando tanto la frecuencia como la temperatura (-5 °C, 10 °C, 25 °C, 40 °C, 55 °C, 70 °C, 90 °C y 110 °C)

Se modelaron las curvas maestras de los módulos de almacenamiento (elástico) y pérdida (viscoso), G' y G'' respectivamente, que fueron construidas aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura.

Para ello se utilizaron tres modelos convencionales conocidos: Maxwell, Maxwell Generalizado y de Caja.

Se propone un método cuya variante es un espectro de tiempos de relajamiento totalmente experimental, con un factor de corrimiento basado en criterios reológicos, derivado de dicho espectro.

Abstract

Materials called pressure sensitive adhesives (PSA), which are characterized by having the ability to instantly adhere to a wide variety of surfaces by applying very little pressure have a relatively complex viscoelastic behavior consequently their mathematical modeling represents interesting challenges.

In this paper the linear viscoelastic behavior of pressure sensitive adhesive is modeled, which was characterized by testing a simple oscillatory shear, performed by varying both the frequency and the temperature (-5°C, 10 °C, 25 °C, 40°C, 55 °C, 70 °C, 90°C and 110°C).

The master curves of the storage modulus (elastic) and loss (viscous), G' and G'' , respectively were modeled, which were built using the principle of time-temperature superposition.

Maxwell, Generalized Maxwell and Box: This three known conventional models were used.

A method which variant is a spectrum of relaxation times entirely experimental, a shift factor based on rheological criteria, derived from the spectrum, is proposed.

1. Introducción

El estudio de materiales en general implica un gran conocimiento y al ser elementos muy importantes para el desarrollo de tecnología que beneficia al ser humano, todo esfuerzo en este sentido es una aportación.

Cualquier área de estudio de los materiales ofrece nuevos horizontes e incógnitas a alcanzar y resolver.

En el caso de los materiales poliméricos, el desarrollo de modelos para su comprensión, creación y aplicación abren la posibilidad de aumentar su potencial.

Al considerar la gran gama de aplicaciones de estos materiales, es importante encontrar modelos que sean guía en la posibilidad de mejorar sus características y propiedades tanto en su desarrollo, como en sus aplicaciones.

Para los materiales poliméricos en el caso del estudio de sus propiedades viscoelásticas existen una variedad de modelos y están en desarrollo otros en función de los ya existentes o con esquemas novedosos.

De forma particular el modelo de Maxwell y el modelo de Maxwell Generalizado, tienen una gran gama de variantes que se aplican en la evaluación y entendimiento de las propiedades viscoelásticas de los materiales.

En este trabajo se propone una variante de modelado que permite obtener las propiedades viscoelásticas de materiales Adhesivos Sensibles a la Presión (ASP).

Al considerar sus propiedades como adhesivos, se emplearon los modelos de Maxwell, Maxwell Generalizado y Caja para generar un esquema de su comportamiento viscoelástico, con apoyo de trabajo experimental desarrollado por el grupo de Polímeros del Departamento de Ingeniería, de la Facultad de Química de la UNAM.

El modelado de las curvas maestras para estos polímeros se puede representar convenientemente por medio del cociente de un tiempo de relajación a cierta temperatura T , $\lambda(T)$ con respecto a un tiempo de relajación a una temperatura de referencia T_r , $\lambda(T_r)$, arbitrariamente seleccionada¹⁰

$$a_T = \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_r)}$$

Los puntos claves de este trabajo se indican a continuación.

2. Objetivo

El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar el modelado de las propiedades viscoelásticas de materiales que cumplan con el hecho de tener un tiempo de relajamiento característico a una temperatura determinada, se considera el tratamiento de una serie de experimentos a diferentes temperaturas que permita obtener un espectro de tiempos de relajamiento totalmente experimental.

En forma particular para un material ASP determinado, si se cuenta con la información de sus tiempos de relajación característicos, a diferentes temperaturas, es posible obtener un modelamiento adecuado mediante la aplicación del Maxwell Generalizado, incluyendo el desarrollo de curvas maestras con un factor de corrimiento con criterios viscoelásticos, utilizando únicamente valores experimentales y un procedimiento que incluye las contribuciones porcentuales de cada temperatura al espectro completo de tiempos de relajamiento.

3. Antecedentes y Marco Teórico

3.1 Adhesivos sensibles a la presión

Los adhesivos sensibles a la presión (ASP o PSA por sus siglas en inglés, pressure sensitive adhesives) son materiales que se caracterizan por tener la capacidad de adherirse instantáneamente a una gran variedad de superficies al aplicar presiones muy pequeñas.¹⁻⁵ Dichos adhesivos se aplican en fundido. La principal aplicación de este tipo de adhesivos es en cintas y etiquetas adheribles.^{6,7}

Los adhesivos sensibles a la presión (ASP) son sólidos viscoelásticos que se generan de formulaciones típicas que constan de polímero base y aditivos (resina, plastificante y antioxidante) y su desempeño está determinado por las características moleculares del polímero que lo constituye, tales como peso molecular, composición y distribución monomérica (dibloques, tribloques, etc.), así como por la compatibilidad que tenga el polímero con los demás componentes del adhesivo.¹³

Las principales propiedades físicas que rigen el desempeño de un adhesivo sensible a la presión son las siguientes:¹³

- 1) Adherencia (Tack). Habilidad del material para unirse instantáneamente al adherente (sustancia para pegar o adherir).
- 2) Adhesión. Capacidad del adhesivo (sustancia que puede mantener unidos a dos o más cuerpos por contacto superficial) de mantener unidas dos superficies sin que exista una fuerza externa.
- 3) Cohesión o resistencia al corte. Representa la (oposición) energía que se opone al flujo del adhesivo.

Todas estas propiedades están relacionadas con las características viscoelásticas del adhesivo, las que su vez están determinadas, principalmente, por las características del polímero base y la compatibilidad entre los componentes del adhesivo en cuestión.

Los polímeros más empleados en la producción de ASP son los polímeros termoplásticos del tipo A-B-A, donde A es un bloque termoplástico de poliestireno y B es un bloque elastomérico insaturado, por ejemplo el poliisopreno (SIS) o polibutadieno (SBS).¹³

La principal característica de estos hules termoplásticos es que tienen un bloque elastomérico intermedio con una T_g (temperatura de transición vítrea “ T_g ”- temperatura a la cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable) menor a la temperatura ambiente y un bloque plástico en cada uno de los extremos con una T_g por encima de la temperatura ambiente. Dichos bloques son termodinámicamente incompatibles, por lo que tienden a separarse y a formar dominios rígidos de polímero plástico (normalmente poliestireno) integrados en una matriz elastomérica continua (poliisopreno o polibutadieno). Así, en este sistema de dos fases, los dominios de polímero plástico a temperatura ambiente actúan como un entrecruzamiento físico (entrelazamiento)

entre los extremos de los bloques y las cadenas elastoméricas, se forma una red tridimensional, lo cual le imparte cohesión (resistencia al flujo) al sistema.

A temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea del polímero plástico ($T_g = 100\text{ °C}$ para poliestireno), los dominios de éste empiezan a disgregarse, por lo que el sistema empieza a fluir y puede ser considerado como un líquido viscoelástico.

Cuando el material se enfría por debajo de dicha T_g , los dominios de polímero plástico (poliestireno) se vuelven a formar y el polímero se reestructura tridimensionalmente, para recuperar su rigidez original.

De lo anterior se deduce la importancia de los elastómeros termoplásticos y su amplio uso en la producción de los adhesivos sensibles a la presión.^{4, 5, 6, 8}

Para que un adhesivo sensible a la presión tenga un contacto íntimo con el adherente (superficie a la cual será aplicado el adhesivo), es necesario que lo “moje” y se deforme en la interfase, lo cual se logra cuando dicho material tiene un módulo elástico relativamente bajo, de tal forma que una resina adecuada será aquella que modifique el comportamiento viscoelástico del elastómero en el sentido antes descrito, y es entonces importante la compatibilidad que exista entre el polímero y la resina.^{2, 4, 7, 9}

3.2. Reología y viscosidad lineal

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. Específicamente estudia a los materiales que exhiben propiedades tanto de sólido como de líquido.¹²

En la teoría clásica de la elasticidad se tratan las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos, los cuales se rigen por la ley de Hooke, en donde el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación, para pequeñas deformaciones, y es independiente de la rapidez de deformación.

Por otro lado, la teoría clásica de la mecánica de fluidos trata con las propiedades de los líquidos viscosos, los cuales se rigen por la ley de Newton, que establece que el esfuerzo es proporcional a la rapidez de deformación e independiente de la deformación.¹⁰

Aquellos materiales que presentan propiedades intermedias a las descritas por la ley de Hooke y la ley de Newton, se les denomina materiales viscoelásticos. El comportamiento viscoelástico de los materiales depende de la naturaleza de éstos, del tiempo de observación del experimento y del tiempo característico del sistema (definido como el tiempo que le toma al material relajar algún esfuerzo aplicado).

La combinación de estas escalas temporales da como resultado el número de Deborah¹¹ (Ec. 1):

$$De = \frac{\text{Tiempo característico del material}}{\text{Tiempo de observación}} \quad (1)$$

Cuando $De \rightarrow \infty$, el material se comporta como un sólido elástico, como una liga (el cual se rige por la ley de Hooke) y cuando $De \rightarrow 0$, el material se comporta como un fluido newtoniano (el cual se rige por la ley de Newton). Por otro lado, si el esfuerzo o la rapidez de deformación se aplican en forma diferencial y la relación entre la deformación y el esfuerzo en función del tiempo se puede expresar por medio de ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes, entonces se tiene un comportamiento viscoelástico (que presentan materiales con comportamiento intermedio entre un sólido elástico y un fluido Newtoniano) lineal, donde la dependencia de la relación esfuerzo/deformación es una función del tiempo (o frecuencia) y no de la magnitud del esfuerzo.

En la región de viscoelasticidad lineal, el esfuerzo σ y la deformación γ se relacionan por medio de una ecuación constitutiva basada en el principio de que los efectos de cambios secuenciales de la deformación sobre el esfuerzo se pueden sumar (Ec. 2):

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' \quad (2)$$

Donde t es el tiempo, $\dot{\gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial t}$ es la rapidez de deformación y $G(t)$ es el módulo de relajación de esfuerzos.

Si la deformación (γ) varía en forma sinusoidal (Ec. 3)

$$\gamma = \gamma^\circ \text{sen}(\omega t) \quad (3)$$

Donde γ° es la amplitud de la deformación, t es el tiempo y ω la frecuencia de oscilación, entonces la rapidez de deformación se expresa como (Ec. 4):

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma^\circ \text{cos}(\omega t) \quad (4)$$

Definiendo a $s = t-t'$, la ecuación constitutiva se puede representar como (Ec. 5):

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \int_0^\infty G(s)\omega\gamma^\circ \text{cos}[\omega(t-s)]ds & (5) \\ &= \gamma^\circ[\omega \int_0^\infty G(s)\text{sen}(\omega s)ds]\text{sen}(\omega t) + \gamma^\circ[\omega \int_0^\infty G(s)\text{cos}(\omega s)ds]\text{cos}(\omega t) \end{aligned}$$

Definiendo:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen}(\omega s) ds \quad (6)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{cos}(\omega s) ds \quad (7)$$

Donde G' (Ec. 6) es el módulo de almacenamiento y G'' (Ec. 7) es el módulo de disipación respectivamente.

Se puede observar que el módulo de almacenamiento (G') está en fase con γ dado que está en función de $\text{sen}(\omega t)$; mientras que el módulo de disipación (G'') está fuera de fase con γ porque está en función de $\text{cos}(\omega t)$; también es claro que ambas son funciones de la frecuencia. Por lo tanto, el esfuerzo puede expresarse como (Ec. 8):

$$\sigma(t) = \gamma^{\circ} G' \text{sen}(\omega t) + \gamma^{\circ} G'' \text{cos}(\omega t) \quad (8)$$

Otra forma de expresar al esfuerzo es (Ec. 9)

$$\sigma = \sigma^{\circ} \text{sen}(\omega t + \delta) = \sigma^{\circ} \text{cos}(\delta) \text{sen}(\omega t) + \sigma^{\circ} \text{sen}(\delta) \text{cos}(\omega t) \quad (9)$$

Con amplitud $\sigma^{\circ}(\omega)$ y con un ángulo de desfase $\delta(\omega)$ entre la deformación y el esfuerzo. Ambas variables, son funciones de la frecuencia. Al comparar las últimas dos ecuaciones, se obtienen las siguientes expresiones para G' y G'' :

$$G' = \left(\frac{\sigma^{\circ}}{\gamma^{\circ}} \right) \text{cos}(\delta) \quad (10.a)$$

$$G'' = \left(\frac{\sigma^{\circ}}{\gamma^{\circ}} \right) \text{sen}(\delta) \quad (10.b)$$

$$\frac{G''}{G'} = \tan(\delta) \quad (10.c)$$

Se puede observar que G' (Ec. 10.a) es el cociente del esfuerzo en fase con la deformación dividido entre la deformación y proporciona información de las propiedades elásticas del material, mientras que G'' (Ec. 10.b) es el cociente del esfuerzo, desfasado 90° (en comparación con G') con la deformación dividido entre la deformación y proporciona información de las propiedades viscosas del material.

Adicionalmente, δ (Ec. 10.c) es el ángulo de desfase entre la deformación y el esfuerzo y es una medida de la viscoelasticidad del material.

Un material puramente elástico tiene un ángulo de desfase de 0° , mientras que un material puramente viscoso tiene un ángulo de desfase de 90° .

Por otro lado, si se expresa al esfuerzo como una cantidad compleja (σ^*) (Ec. 11), también el módulo de relajación de esfuerzos es complejo (G^*) y tiene la siguiente forma (Ec. 12):

$$\frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G^* = G' + iG'' \quad (11)$$

$$|G^*| = \frac{\sigma^o}{\gamma^o} = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (12)$$

En las ecuaciones anteriores se observa la dependencia de las propiedades viscoelásticas respecto al tiempo (frecuencia) y en el apartado siguiente se muestra su dependencia con respecto a la temperatura.

3.3 Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (PSTT)

El Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (PSTT), también denominado de Simplicidad Termorreológica o de Estados Correspondientes Viscoelásticos¹⁰ simplifica considerablemente el estudio de estos materiales al separar las dos principales variables de las cuales dependen las propiedades viscoelásticas: frecuencia (tiempo) y temperatura.

El resultado de aplicar el PSTT a un conjunto de datos es una curva maestra a una temperatura de referencia T_r . Estas curvas maestras se generan al multiplicar los datos viscoelásticos experimentales a diferentes temperaturas por un factor de corrimiento a_T , así se obtiene la respuesta del material, referida a una sola temperatura, en un amplio intervalo de frecuencias. Su validez se debe a que los procesos de relajación se ven influidos de igual forma con respecto a la temperatura.

La dependencia de a_T con respecto a la temperatura comúnmente se representa por las ecuaciones de William, Landel y Ferry (WLF) o por una ecuación del tipo Arrhenius.¹⁰

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_o)} \quad (13)$$

En la aplicación del PSTT existe otro factor de corrimiento, ahora en el dominio de los módulos y es un factor de corrimiento vertical b_T , el cual depende de la temperatura y la densidad de los materiales analizados y está definido de la siguiente manera (Ec. 14):

$$b_T = \frac{T_r \rho_r}{T \rho} \quad (14)$$

Donde T_r y T son las temperaturas de referencia y de medición, respectivamente; ρ_r y ρ son la densidad a la temperatura de referencia y de medición de la muestra, respectivamente. En la mayoría de las ocasiones se observan valores de b_T cercanos a la unidad.¹⁰

3.4 Teorías de la rapidez absoluta y de volumen libre para a_T

Se han empleado dos enfoques para representar la dependencia de a_T con respecto a la temperatura.

La función a_T está asociada con estructuras moleculares y mecanismos de flujo por medio de teorías de WLF y Arrhenius.

La ecuación de Arrhenius se relaciona con la teoría de rapidez absoluta y la ecuación WLF con la teoría de volumen libre.

De acuerdo con Arrhenius, la relación entre la viscosidad del sistema (η), y su temperatura absoluta T , está definida por una ecuación de la forma:

$$\eta = \beta e^{-E/RT} \quad (15)$$

Donde β es una constante, E es la energía de activación, y R la constante universal de los gases. Al utilizar la función tipo Arrhenius, a_T se puede expresar en función de la temperatura con la siguiente expresión:

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \quad (16)$$

Al sustituir la expresión 15 en la 16 obtenemos en forma logarítmica:

$$\log(a_T) = -\frac{Ea}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (17)$$

Esta forma de la ecuación de Arrhenius (Ec. 17) ha sido utilizada para describir la dependencia, con respecto a la temperatura, de los módulos cerca de la viscosidad constante (región newtoniana).

Por otro lado, de acuerdo con el modelo de William, Landel y Ferry (WLF), la dependencia de la viscosidad con el volumen libre (espacio disponible entre cadenas poliméricas) se expresa de la siguiente manera:

$$\eta = A e^{B \frac{(v-v_f)}{v_f}} \quad (18)$$

Donde A y B son constantes específicas de cada material, v es el volumen específico del material y v_f es el volumen libre específico.

La Ec. 18 se puede relacionar con el factor de corrimiento a_T en términos de la fracción libre (f), definida como $f = \frac{v_f}{v}$, de la siguiente manera:

$$\log(a_T) = -\frac{B}{2.303} \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right) \quad (19)$$

En esta expresión, f es la fracción libre a una temperatura T y f_0 la fracción libre a la temperatura de referencia T_0 .

William, Landel y Ferry propusieron una dependencia lineal de f con respecto a la temperatura, de la siguiente forma (Ec. 20):

$$f = f_0 + \alpha_f (T - T_0) \quad (20)$$

Donde α_f es el coeficiente de expansión térmica.

Al sustituir la expresión 20 en la 19 se obtiene:

$$\log(a_T) = \frac{\frac{B}{2.303 f_0} (T - T_0)}{\frac{f_0}{\alpha_f} + T - T_0} \quad (21)$$

Al definir $C_1 = \frac{B}{2.303 f_0}$ y $C_2 = \frac{f_0}{\alpha_f}$ de la Ec. 21 se obtiene:

$$\log(a_T) = -\frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (22)$$

En general, la ecuación WLF (Ec. 22) se considera válida para polímeros en el intervalo de temperaturas de transición vítrea (T_g) a $T_g + 100$ °C.

3.5 Modelos Reológicos

En esta sección se presentan los modelos reológicos que se emplearon para desarrollar el modelamiento de las diferentes funciones viscoelásticas de los adhesivos sensibles a la presión.

3.5.1 Modelo de Maxwell¹⁰

Hace más de cien años, Maxwell desarrolló la teoría de la viscoelasticidad lineal, a partir de la suposición de que los gases podrían tener propiedades viscoelásticas. Su propuesta fue que los fluidos con viscosidad y elasticidad (fluidos viscoelásticos) podrían estar representados mediante la siguiente ecuación (Ec. 23):

$$\sigma + \left(\frac{\mu}{G}\right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right) = -\mu \dot{\gamma} \quad (23)$$

Donde σ es el esfuerzo, $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación, μ y G son la viscosidad y el módulo elástico del material respectivamente. Como se puede observar, en estado estacionario, la ecuación anterior se simplifica para representar un fluido newtoniano; y al considerar cambios repentinos en el esfuerzo, en donde el término de la derivada con respecto al tiempo domina en el lado izquierdo de la ecuación, se recupera la ecuación para un sólido elástico de Hooke. Al rearrreglar términos y definir un tiempo de relajación característico $\lambda = \left(\frac{\mu}{G}\right)$ y al redefinir a $\mu = \eta_0$, se obtiene (Ec. 24):

$$\sigma + \lambda \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right) = -\eta_0 \dot{\gamma} \quad (24)$$

A partir de esta ecuación se pueden obtener funciones, por medio de transformadas de Fourier, que representen al módulo de almacenamiento o elástico (G') y al módulo de disipación o viscoso (G'') en función de la frecuencia.

El resultado se muestra en las siguientes ecuaciones (Ec. 25 y Ec. 26):

$$G' = \eta_0 \frac{\lambda \omega^2}{1+(\lambda \omega)^2} = G \frac{(\lambda \omega)^2}{1+(\lambda \omega)^2} \quad (25)$$

$$G'' = \eta_0 \frac{\omega}{1+(\lambda \omega)^2} = G \frac{\lambda \omega}{1+(\lambda \omega)^2} \quad (26)$$

Este se considera como el modelo de Maxwell más simple y una forma de representarlo, (desde una perspectiva mecánica) es por medio de un resorte y un pistón, el resorte representa la parte elástica y el pistón la parte viscosa. Un resorte y un pistón (conectados en serie) se consideran como un elemento de Maxwell.

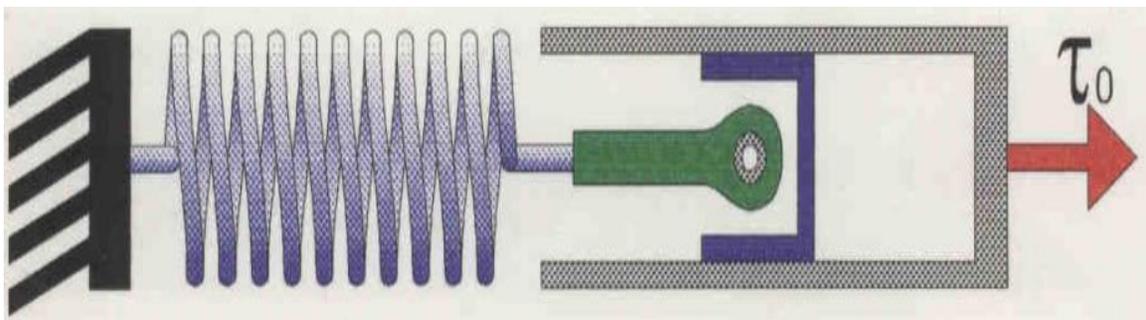


Figura 3.1 Modelo de Maxwell simple¹¹

3.5.2 Modelo de Maxwell Generalizado

El modelo de Maxwell generalizado considera N elementos de Maxwell en paralelo (figura 3.2¹¹) cada uno con un tiempo de relajación λ_i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) y un módulo elástico G_i .

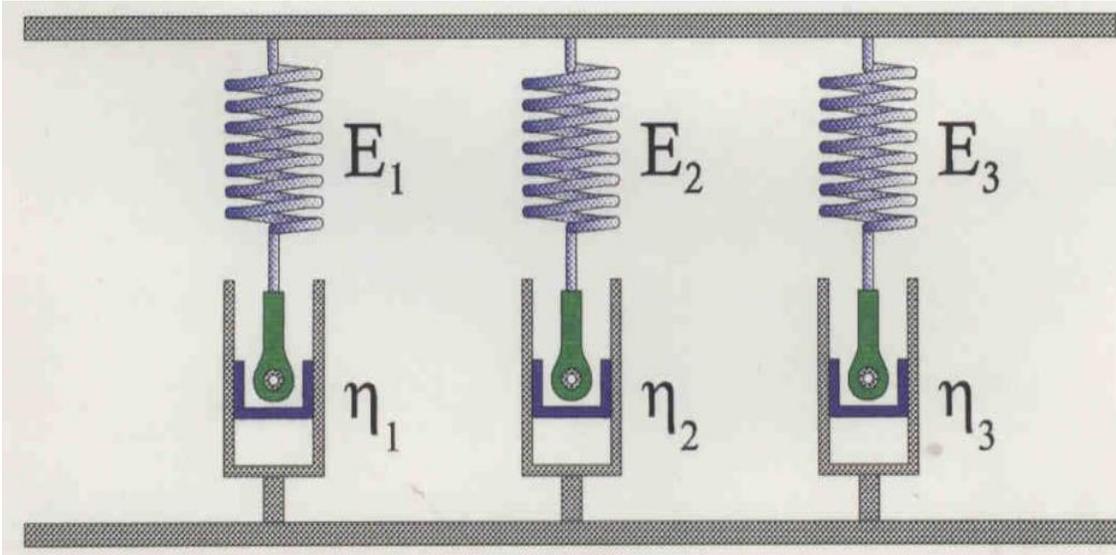


Figura 3.2 Modelo de Maxwell Generalizado¹¹

Los módulos de almacenamiento (elástico) y de disipación (viscoso) para un modelo de Maxwell generalizado se obtienen con las siguientes ecuaciones (Ec. 27 y Ec. 28)

$$G' = \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\lambda_i \omega)^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (27)$$

$$G'' = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\lambda_i \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (28)$$

Este modelo constitutivo puede representar cualquier comportamiento viscoelástico en el intervalo lineal o a deformaciones bajas y los elementos pueden ser utilizados para reproducir el comportamiento de cada material.

Es un modelo muy flexible y útil para la representación de funciones viscoelásticas lineales y, como se puede observar, requiere de un gran número de elementos.

3.5.3 Modelo de Caja

Los materiales reales están formados por elementos (cuyas propiedades o características viscoelásticas son diferentes) que no poseen necesariamente una sola viscosidad ni una sola elasticidad, son materiales heterogéneos. La descripción de su comportamiento viscoelástico tiene que considerar, en el contexto de los modelos expuestos con anterioridad, un conjunto de parámetros en vez de uno solo. Ver figura del modelo de Maxwell generalizado. ($\lambda_i \neq \lambda_j$ con $i \neq j$)

El material descrito por este modelo tiene un espectro (o distribución) de tiempos de relajamiento $\lambda_i = \frac{\eta_i}{E_i}$. Con respecto al modelo de Maxwell generalizado, y al considerar que en todos los elementos individuales la deformación es la misma, el esfuerzo total es la suma de los esfuerzos de cada elemento:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i \quad (29)$$

$$\sigma_i = \lambda_i \frac{\partial \sigma_i}{\partial t} = \eta_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (30)$$

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^{\infty} E_i \lambda_i \quad (31)$$

Para obtener un espectro continuo de tiempos de relajamiento, puede expresarse la siguiente forma:

$$E(t) = \int_0^{\infty} E(t') \exp\left(\frac{-t'}{\lambda}\right) d\lambda \quad (32)$$

$E(t')$ es una función continua de los tiempos de relajamiento, denominada distribución de módulos de relajamiento de esfuerzos. Alternativamente, es posible suponer una función de distribución $H(\lambda)$, definida como:

$$H(\lambda) = \lambda E(\lambda) \quad (33)$$

En términos de $H(\lambda)$, la ecuación (32) se puede expresar como:

$$E(t) = \int_0^{\infty} \left\{ \frac{H(\lambda)}{\lambda} \right\} \exp\left(\frac{-t}{\lambda}\right) d\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \exp\left(\frac{-t}{\lambda}\right) d \ln(\lambda) \quad (34)$$

Adicionalmente, los módulos dinámicos pueden evaluarse a partir de esta función de distribución. De las ecuaciones (25) y (26) se obtienen las siguientes expresiones:

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\lambda)\lambda^2\omega^2}{1+\lambda^2\omega^2} d \ln (\lambda) \quad (35)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\lambda)\lambda\omega}{1+\lambda^2\omega^2} d \ln (\lambda) \quad (36)$$

y

$$\eta'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\lambda)\lambda}{1+\lambda^2\omega^2} d \ln (\lambda) \quad (37)$$

La viscosidad a cero rapidez de deformación se define como:

$$\eta_0 = \eta' \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) d(\lambda) \quad (38)$$

Al considerar una distribución de tiempos de relajamiento tipo “caja”, definida como:

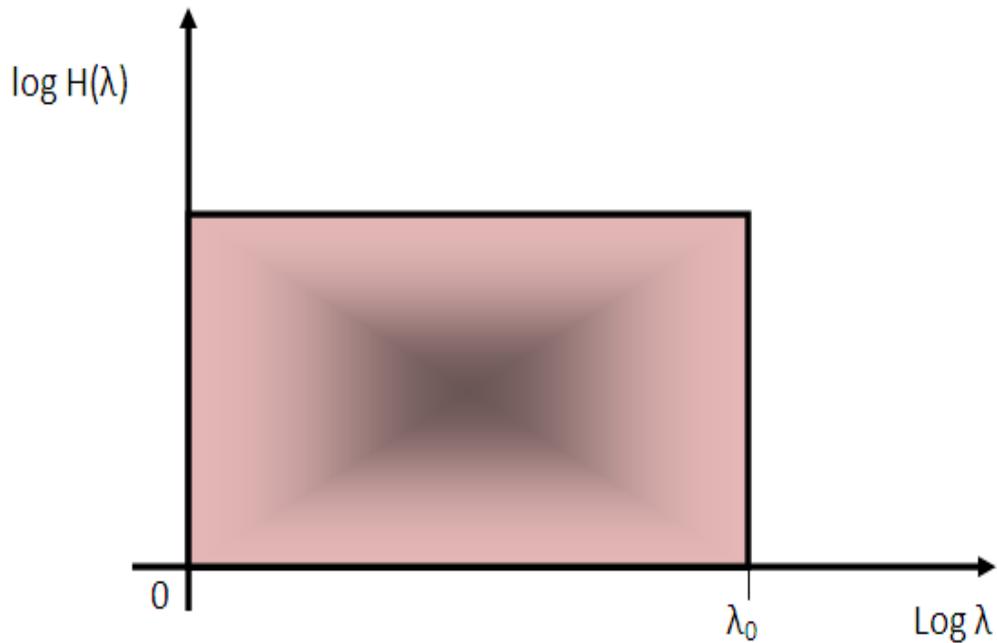


Figura 3.3 Distribución de tiempos de relajamiento tipo caja¹¹

En este caso, la distribución de tiempos de relajamiento puede ser expresada como:

$$H(\lambda) = G_0 \quad \text{en el intervalo } 0 < \lambda < \lambda_0 \quad (39)$$

Para esta distribución la viscosidad compleja es:

$$\eta^*(\omega) = \int_0^{\lambda_0} \frac{H(\lambda)d\lambda}{1+i\omega\lambda} = G_0 \int_0^{\lambda_0} \frac{d\lambda}{1+i\omega\lambda} \quad (40)$$

Y al considerar el cambio de variable $u = 1 + i\omega\lambda$ se genera:

$$\eta^*(\omega) = \frac{G_0}{i\omega} \int_0^{\lambda_0} \frac{du}{u} = \frac{G_0}{i\omega} \ln(1 + i\omega\lambda_0) \quad (41)$$

Finalmente, con

$$G^*(\omega) = i\omega\eta^* \quad (42)$$

Se obtiene:

$$G^*(\omega) = G_0 \ln(1 + i\omega\lambda_0) = \frac{G_0}{2} \ln(1 + \omega^2\lambda_0^2) + iG_0 \arctan(\omega\lambda_0) \quad (43)$$

De esta expresión, al considerar la parte real y la parte imaginaria se tiene:

$$G'(\omega) = \frac{G_0}{2} \ln(1 + \omega^2\lambda_0^2) \quad (44)$$

$$G''(\omega) = G_0 \arctan(\omega\lambda_0) \quad (45)$$

En una gráfica log-log la figura 3.4 muestra la variación de los módulos con la frecuencia, cuando el espectro de tiempos de relajamiento sigue la forma de caja indicada en la figura (3.3)

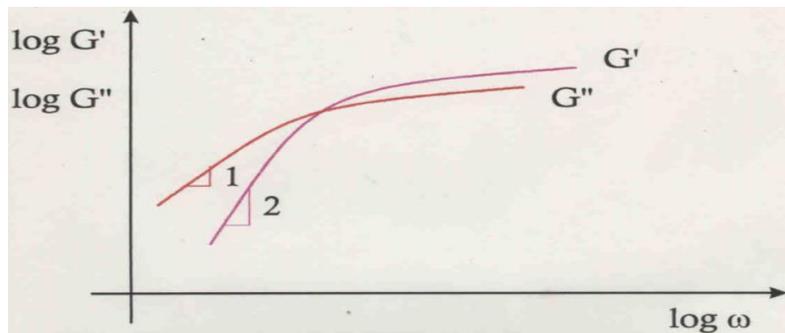


Figura 3.4 Módulos G' y G'' en función de la frecuencia. La distribución de tiempos de relajamiento es de tipo caja.¹¹

4. Análisis de datos experimentales

Es importante en este apartado, recordar que el objetivo de la presente tesis es el modelamiento viscoelástico de materiales adhesivos sensibles a la presión. Esto se refleja en la obtención de las curvas maestras del módulo elástico (G') y del módulo viscoso (G'').

En un proceso tradicional, los valores para estas graficas se generan a partir de a_T y b_T , (ver apartado 3.3) conocidos como factores de corrimiento que están en función de la temperatura y se encuentran registrados en tablas para diversos materiales.

En este trabajo se generan valores (λ_T) equivalentes a los factores de corrimiento indicados anteriormente, a partir de los datos experimentales obtenidos de caracterización reológica y se comparan las curvas maestras para un mismo tipo de ASP con ambos esquemas, empleando los modelos de Maxwell, Maxwell Generalizado y de Caja.

Los pasos para este proceso se indican a continuación.

4.1. Recepción de datos experimentales agrupados para curva maestra

Los datos¹³ proporcionados por el Grupo de Polímeros del Dr. Rafael Herrera corresponden a adhesivos sensibles a la presión (ASP) formulados con polímero base (polímero de butadieno y copolímeros isopreno-butadieno IB), resina (sustancias que impactan las propiedades mecánicas, térmicas, resistencia al fuego, corrosión, erosión y al envejecimiento)¹⁴ Foral 105 (pentaeritritol ester de rosín) y Wintag 95 (resina sintética C5), plastificante (pequeña molécula que penetrará entre las cadenas poliméricas y las separa, proceso que se conoce como aumentar el *volumen libre*)¹⁵ y antioxidante (este evita la degradación a consecuencia de las condiciones a las que procesan materiales poliméricos y ayudan a conservar las propiedades mecánicas, el color y el peso)¹⁶.

La información experimental correspondiente a la caracterización reológica se obtuvo en un equipo TA Instruments que es un reómetro rotacional y oscilatorio, con una geometría de platos paralelos de acero inoxidable de 25 mm de diámetro.

Con el fin de determinar las propiedades viscoelásticas (módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') y tangente delta) de los materiales, adhesivos y polímeros base, se realizaron pruebas oscilatorias a deformación constante (dentro de la región viscoelástica lineal y con una variación de dicha deformación de 0.4 a 2% con dependencia de la temperatura) a diferentes temperaturas (-5, 10, 25, 40, 55, 70, 90, y 110 °C) y con un barrido de frecuencias de 1 a 100 rad/s.

Los datos se recibieron en un archivo electrónico en formato de Excel, la información se encontró agrupada en bloques por temperatura. Se incluyen gráficos de curvas maestras con diferentes condiciones generadas con a_T y b_T , como factores de corrimiento.

4.1.1 Gráficos de curvas maestras generadas con factores de corrimiento a_T y b_T .

En las figuras 4.1 a 4.3, se muestran gráficos de curvas maestras con 0%, 5% y 65% de Isopreno respectivamente y variantes de resina (Foral 105 y Wintag 95) generadas con valores de a_T y b_T , como factores de corrimiento.¹³

Esta información es muy importante porque permite realizar el comparativo con el proceso desarrollado en esta tesis.

Polímero y adhesivos con 0% I

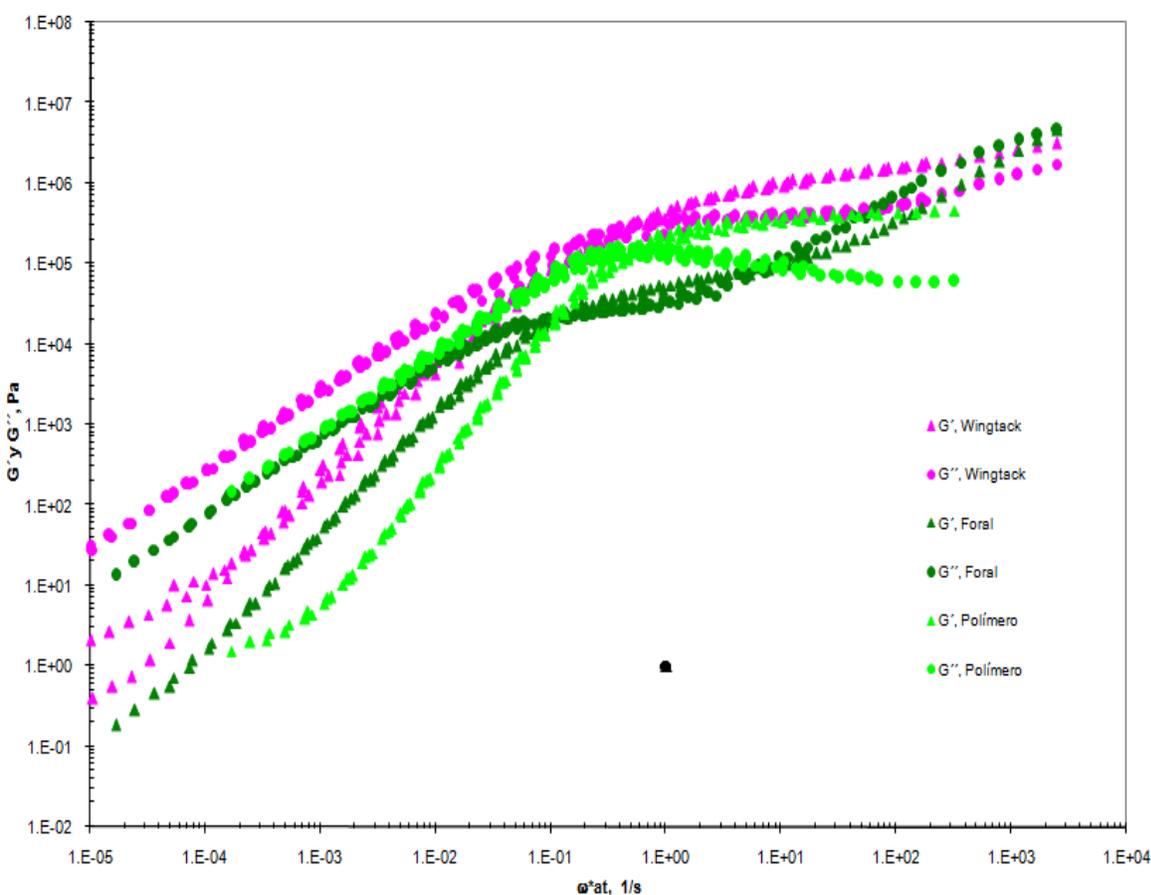


Figura 4.1 Polímero y adhesivos con 0% I.

Consiste en un ASP formulado con tres variantes (únicamente butadieno, combinado con Foral y combinado con Wingtack). Presenta G' (Pa) y G'' (Pa) vs $\omega \cdot a_T$ (1/s)

Polímero y adhesivos con 5% I

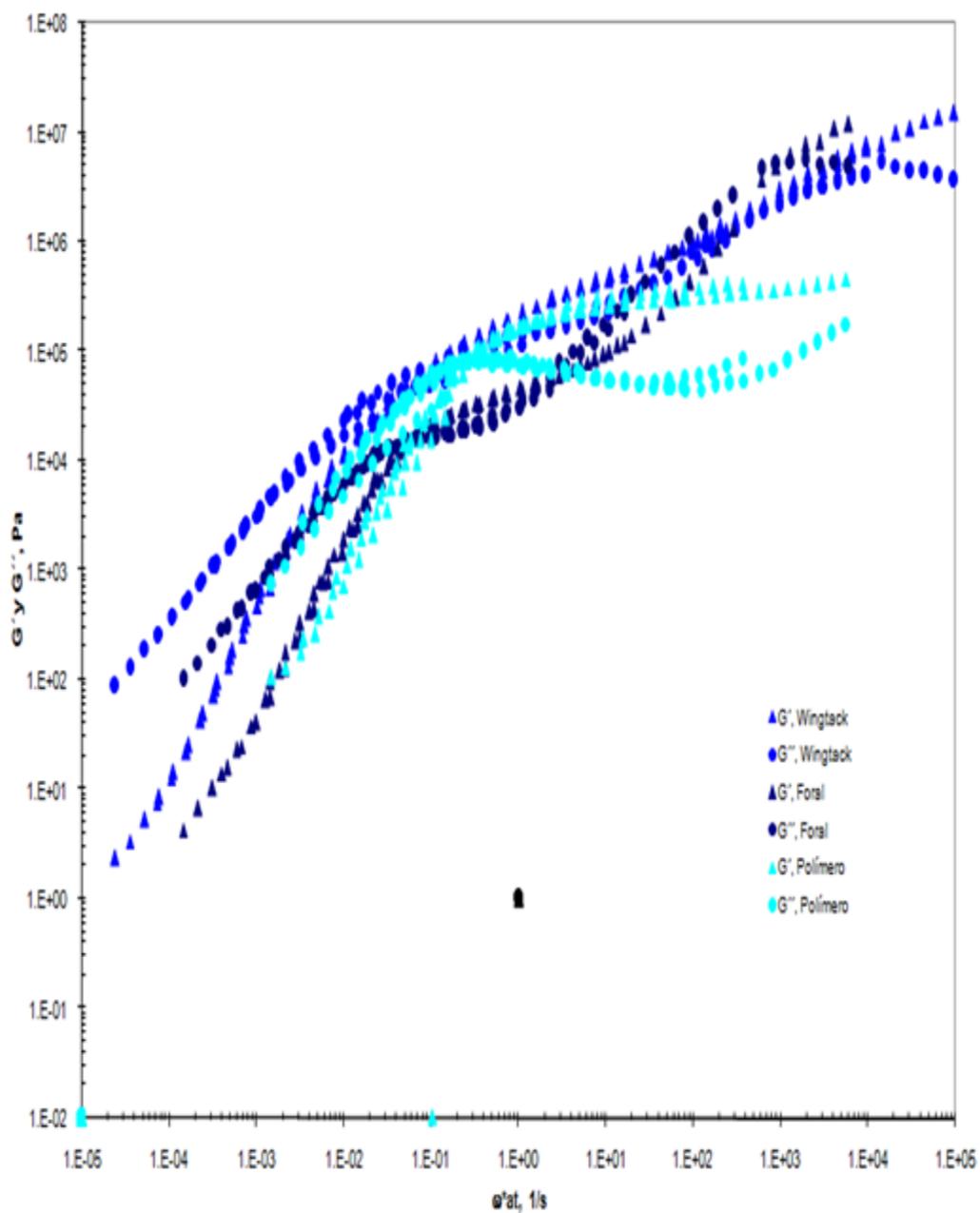


Figura 4.2 Polímero y Adhesivos con 5% I.

Consiste en un ASP formulado con tres variantes (copolímero butadieno-isopreno, combinado con Foral y combinado con Wingtack). Presenta G' (Pa) y G'' (Pa) vs $\omega \cdot a_T$ ($1/s$)

Polímero y adhesivos con 65% I

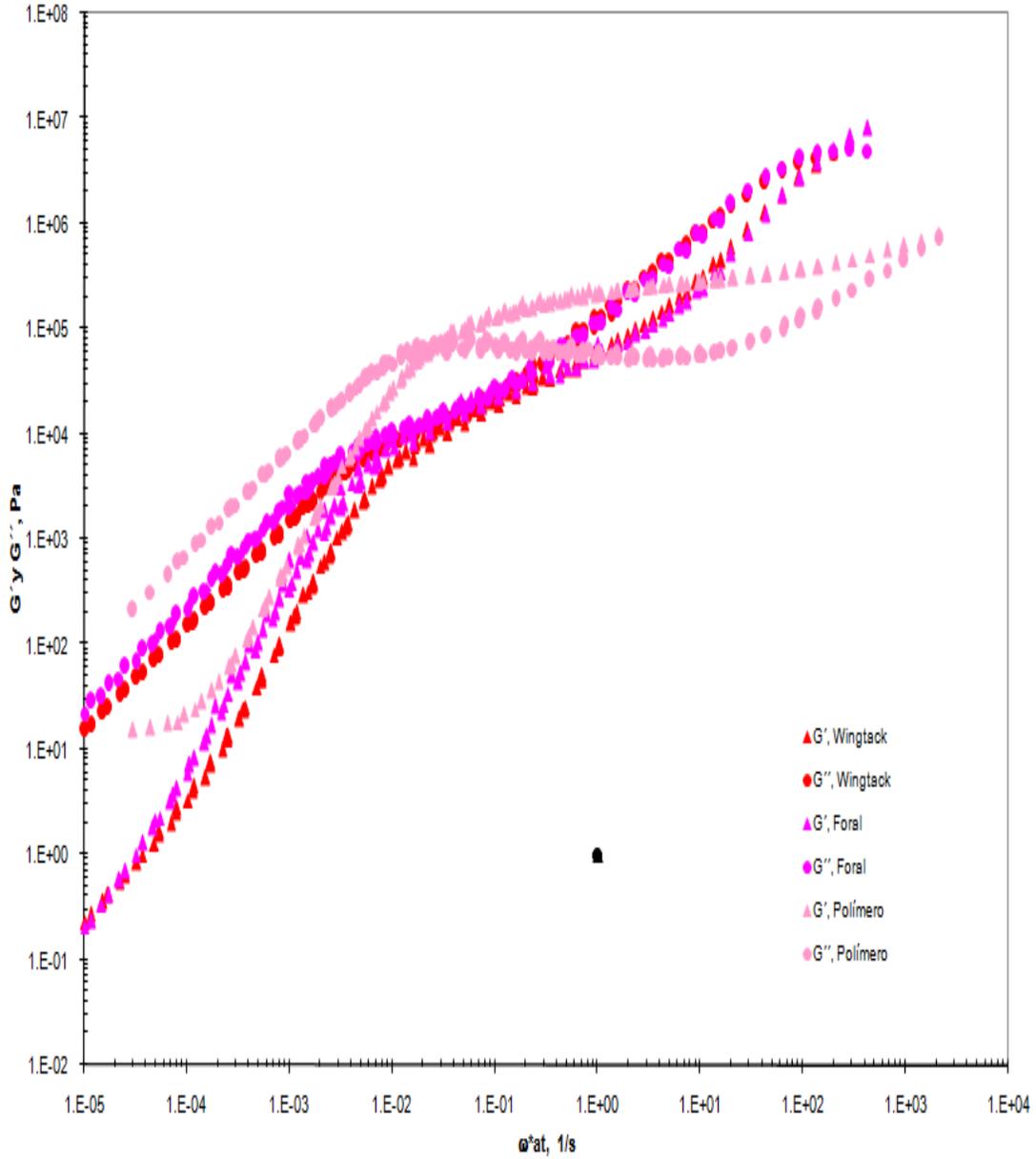


Figura 4.3 Polímero y Adhesivos con 65% I.

Consiste en un ASP formulado con tres variantes (copolímero butadieno-isopreno, combinado con Foral y combinado con Wingtack). Presenta G' (Pa) y G'' (Pa) vs $\omega \cdot a_T$ (1/s)

4.2. Separación en grupos individuales de acuerdo a la temperatura

Los datos experimentales obtenidos de las mediciones reológicas se separaron en 8 grupos, de acuerdo a las siguientes temperaturas: -5 °C, 10 °C, 25 °C, 40 °C, 55 °C, 70 °C, 90 °C y 110 °C.

Para cada grupo se consideraron como datos base los valores de G' , η' y ω , (que son los datos que se obtienen experimentalmente de la prueba reométrica) y a partir de estos, se calcularon η'' , G'' , $\tan(\delta)$, G^* , η^* y λ para cada temperatura.

Se incluyen a continuación las expresiones matemáticas a partir de las cuales se obtienen las últimas funciones viscoelásticas mencionadas:

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (46)$$

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (49)$$

$$G'' = \omega * \eta' \quad (47)$$

$$\eta\eta^* = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad (50)$$

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (48)$$

$$\lambda = \frac{G'}{\omega G''} \quad (51)$$

En la tabla 1 se muestran los valores experimentales y los cálculos realizados para el grupo de datos a -5 °C.

TABLA 1. Datos experimentales y cálculos de funciones reológicas a -5 °C

Información experimental base				$\eta'' = G'/\omega$	$G'' = \omega * \eta'$	$\tan(\delta) = G''/G'$	$G^* = \text{raiz}(G'^2 + G''^2)$	$\eta^* = \text{raiz}(\eta'^2 + \eta''^2)$	$\lambda = G'/\omega G''$
muestra	ω (rad/s)	η' (Pa s) exp	G' (Pa) Exp	η'' (Pa s) exp	G'' (Pa) exp	$\tan(\delta)$ exp	G' exp	η' exp	λ exp (s)
1	1.00E-01	1.07E+06	7.9240E+04	7.92E+05	1.0700E+05	1.35E+00	1.3315E+05	1.33E+06	7.41E+00
2	1.47E-01	7.88E+05	1.1460E+05	7.81E+05	1.1570E+05	1.01E+00	1.6285E+05	1.11E+06	6.75E+00
3	2.15E-01	5.45E+05	1.4910E+05	6.92E+05	1.1730E+05	7.87E-01	1.8971E+05	8.81E+05	5.90E+00
4	3.16E-01	3.61E+05	1.8100E+05	5.72E+05	1.1420E+05	6.31E-01	2.1402E+05	6.77E+05	5.01E+00
5	4.64E-01	2.36E+05	2.0960E+05	4.52E+05	1.0945E+05	5.22E-01	2.3646E+05	5.10E+05	4.13E+00
6	6.81E-01	1.53E+05	2.3560E+05	3.46E+05	1.0445E+05	4.43E-01	2.5772E+05	3.78E+05	3.31E+00
7	1.00E+00	9.97E+04	2.6050E+05	2.61E+05	9.9670E+04	3.83E-01	2.7892E+05	2.79E+05	2.61E+00
8	1.47E+00	6.44E+04	2.8370E+05	1.93E+05	9.4610E+04	3.33E-01	2.9906E+05	2.04E+05	2.04E+00
9	2.15E+00	4.16E+04	3.0550E+05	1.42E+05	8.9490E+04	2.93E-01	3.1834E+05	1.48E+05	1.59E+00
10	3.16E+00	2.56E+04	3.2800E+05	1.04E+05	8.0860E+04	2.47E-01	3.3782E+05	1.07E+05	1.28E+00
11	4.64E+00	1.64E+04	3.4680E+05	7.48E+04	7.5880E+04	2.19E-01	3.5500E+05	7.66E+04	9.86E-01
12	6.82E+00	1.04E+04	3.6420E+05	5.34E+04	7.0910E+04	1.95E-01	3.7104E+05	5.44E+04	7.54E-01
13	9.99E+00	6.67E+03	3.8000E+05	3.80E+04	6.6670E+04	1.75E-01	3.8580E+05	3.86E+04	5.70E-01
14	1.47E+01	4.28E+03	3.9490E+05	2.69E+04	6.2920E+04	1.59E-01	3.9988E+05	2.72E+04	4.27E-01
15	2.16E+01	2.79E+03	4.0880E+05	1.89E+04	6.0150E+04	1.47E-01	4.1320E+05	1.91E+04	3.15E-01
16	3.17E+01	1.84E+03	4.2180E+05	1.33E+04	5.8220E+04	1.38E-01	4.2580E+05	1.34E+04	2.29E-01
17	4.63E+01	1.24E+03	4.3400E+05	9.38E+03	5.7440E+04	1.32E-01	4.3778E+05	9.46E+03	1.63E-01
18	6.74E+01	8.59E+02	4.4560E+05	6.61E+03	5.7860E+04	1.30E-01	4.4934E+05	6.67E+03	1.14E-01
19	1.00E+02	5.99E+02	4.5770E+05	4.57E+03	5.9990E+04	1.31E-01	4.6161E+05	4.61E+03	7.62E-02

Con los valores de G' y G'' en función de ω se generó el gráfico correspondiente para cada grupo de datos del cual se obtiene ω_c y λ característica experimental (a la temperatura referenciada). Este proceso se realiza para cada temperatura. Los resultados se muestran en las figuras 4.4 a 4.11.

Gráfica de G' y G'' (Pa) Experimental a -5 °C

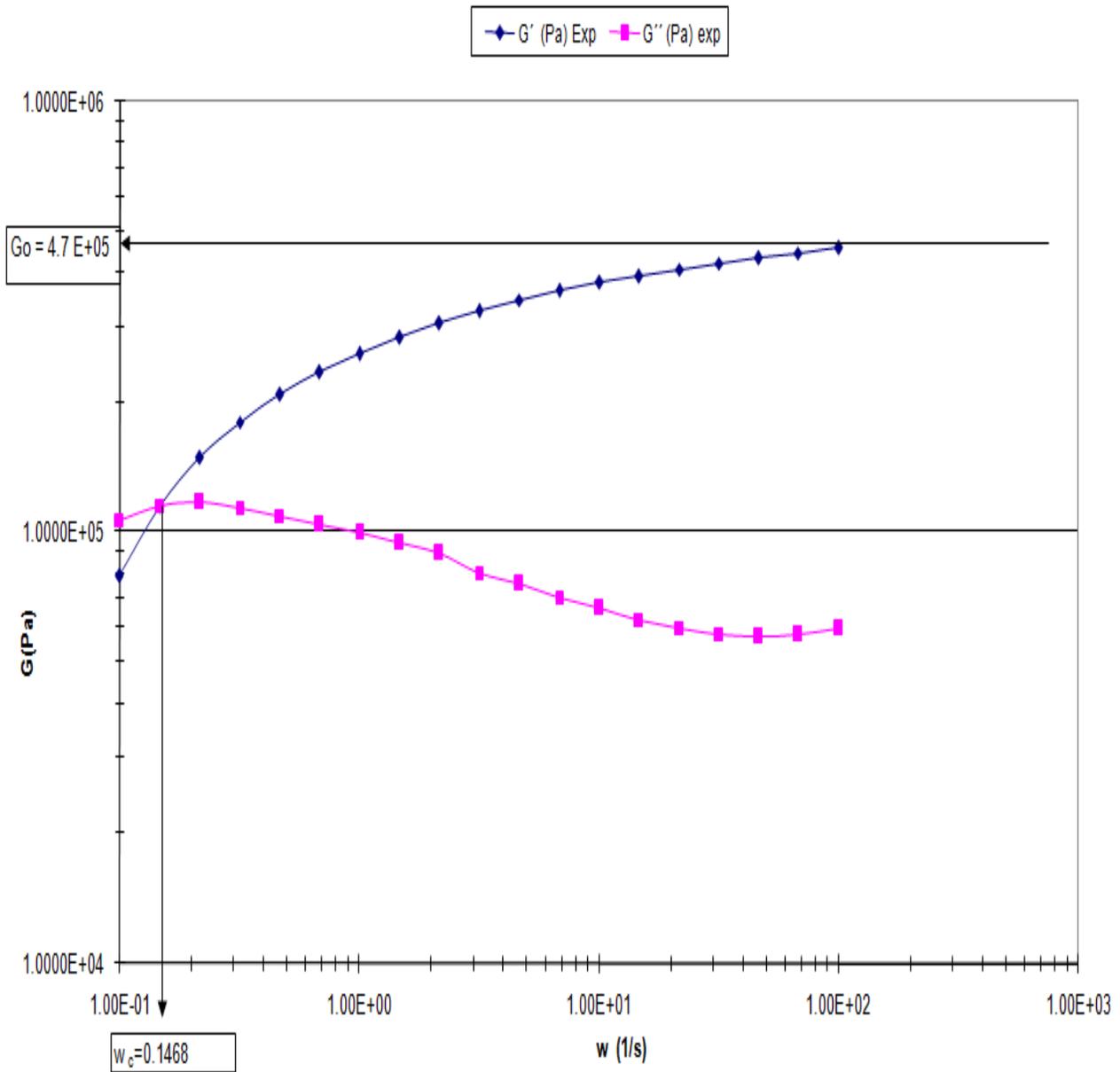


Figura 4.4 Gráfico generado con datos experimentales a $-5\text{ }^\circ\text{C}$

En este gráfico generado con datos reológicos experimentales a $-5\text{ }^\circ\text{C}$, se observa además de ω_c en el cruce; la extrapolación para obtener G_0 (que en este caso particular se tuvo que estimar gráficamente debido al intervalo reducido de datos proporcionados por el reómetro).

Gráfica de G' y G'' (Pa) Experimental a 10 °C

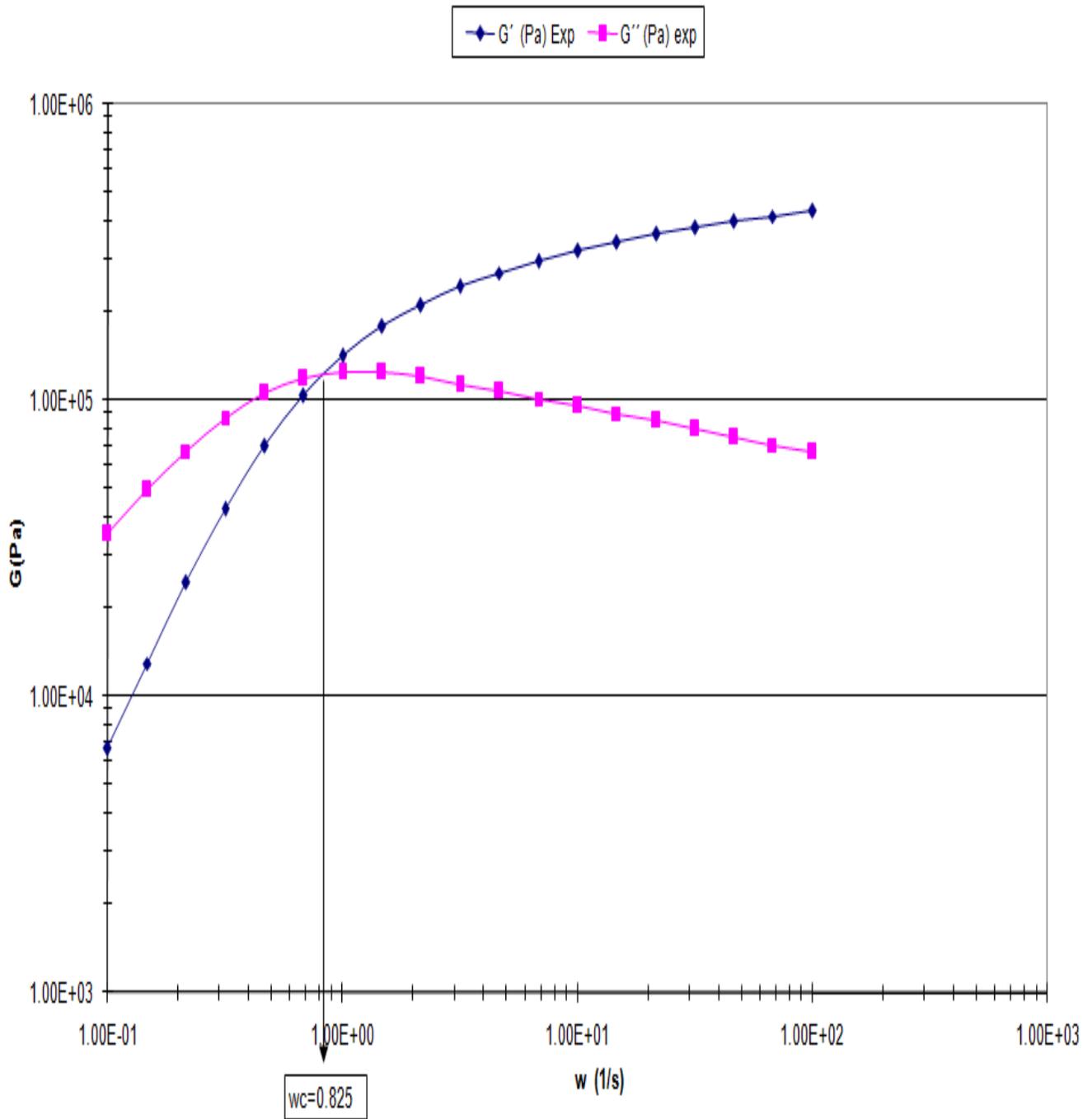


Figura 4.5 Gráfico generado con datos experimentales a 10 °C

En este gráfico generado con datos reológicos experimentales a 10 °C, se observa el valor de ω_c en el cruce.

Gráfica de G' y G'' (Pa) Experimental a 25 °C

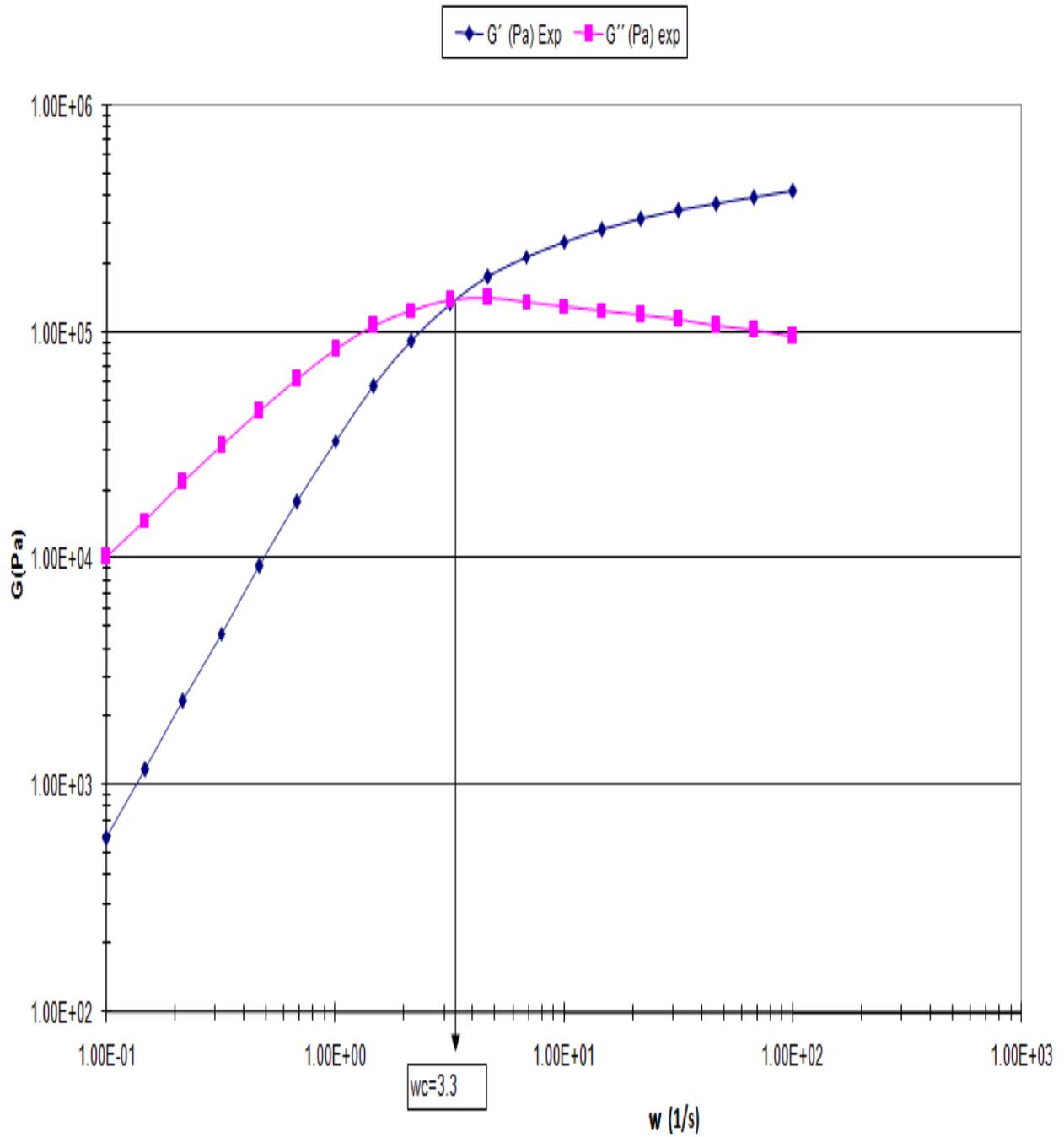


Figura 4.6 Gráfico generado con datos experimentales a 25 °C

En este gráfico generado con datos reológicos experimentales a 25 °C, se observa el valor de ω_c en el cruce.

Gráfica de G' y G'' (Pa) Experimental a 40 °C

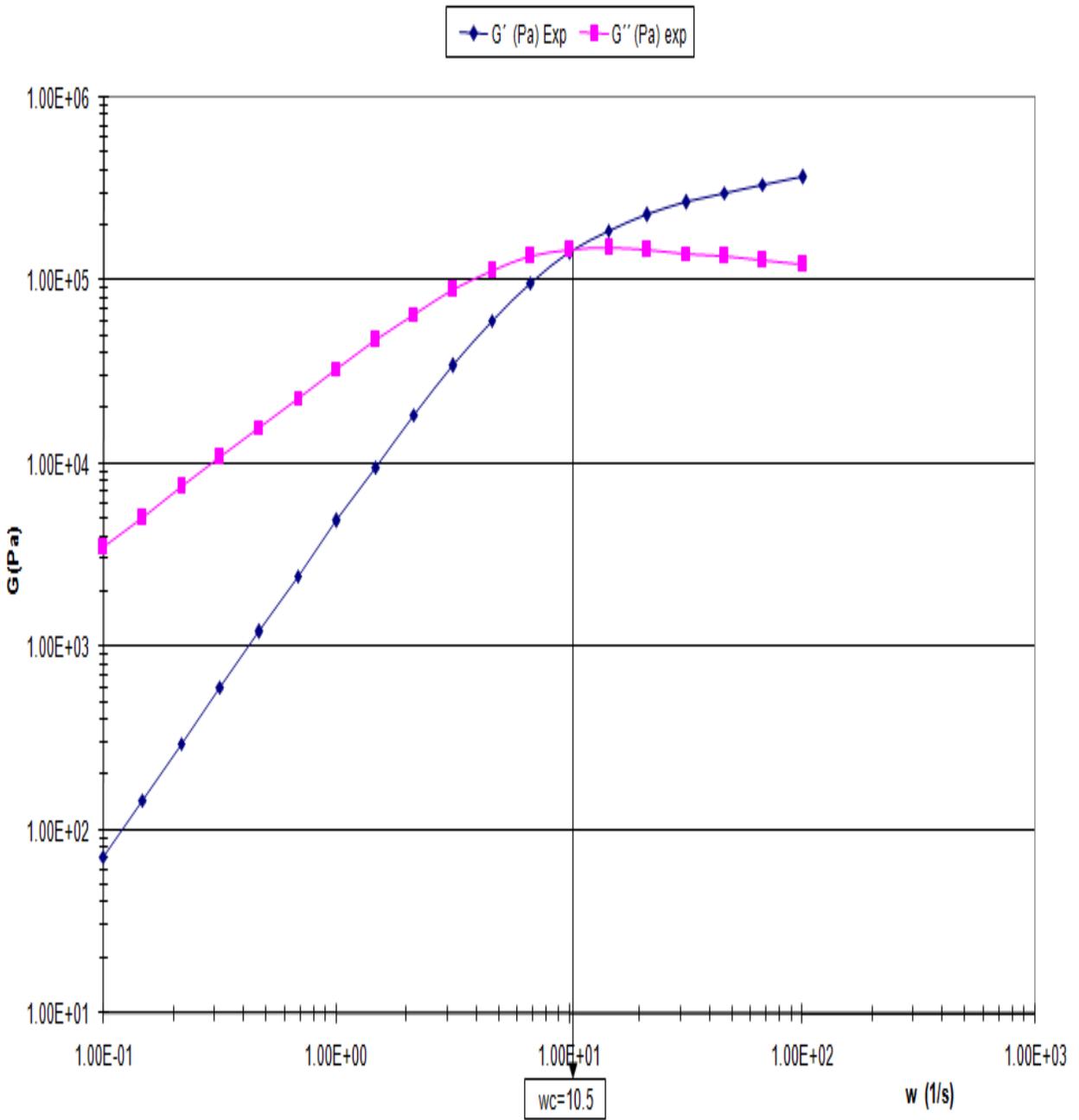


Figura 4.7 Gráfico generado con datos experimentales a 40 °C

En este gráfico generado con datos reológicos experimentales a 40 °C, se observa el valor de ω_c en el cruce.

Gráfica de G' y G'' (Pa) Experimental a 55 °C

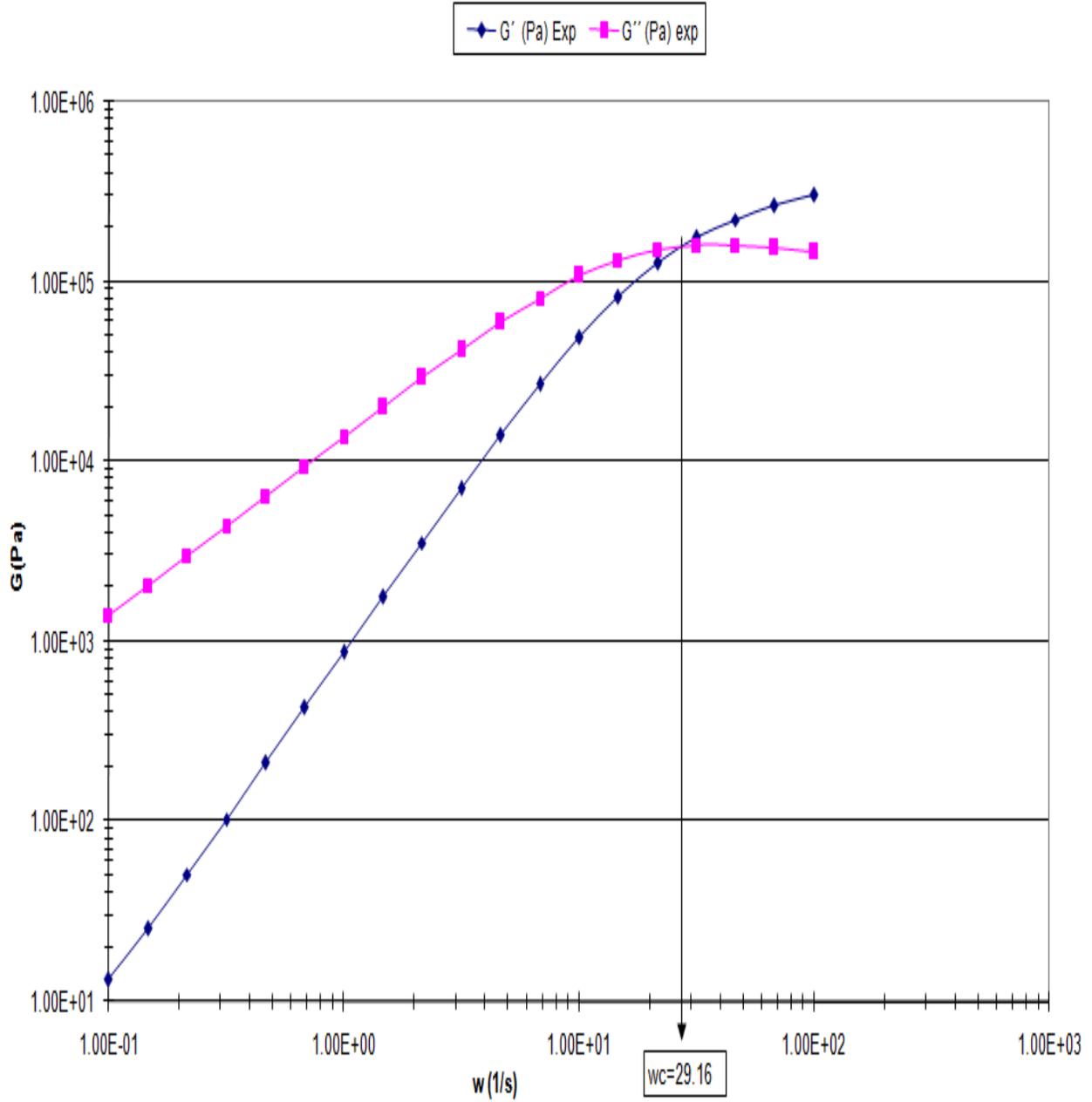


Figura 4.8 Gráfico generado con datos experimentales a 55 °C

En este gráfico generado con datos reológicos experimentales a 55 °C, se observa el valor de ω_c en el cruce.

Gráfica de G' y G'' (Pa) Experimental a 70 °C

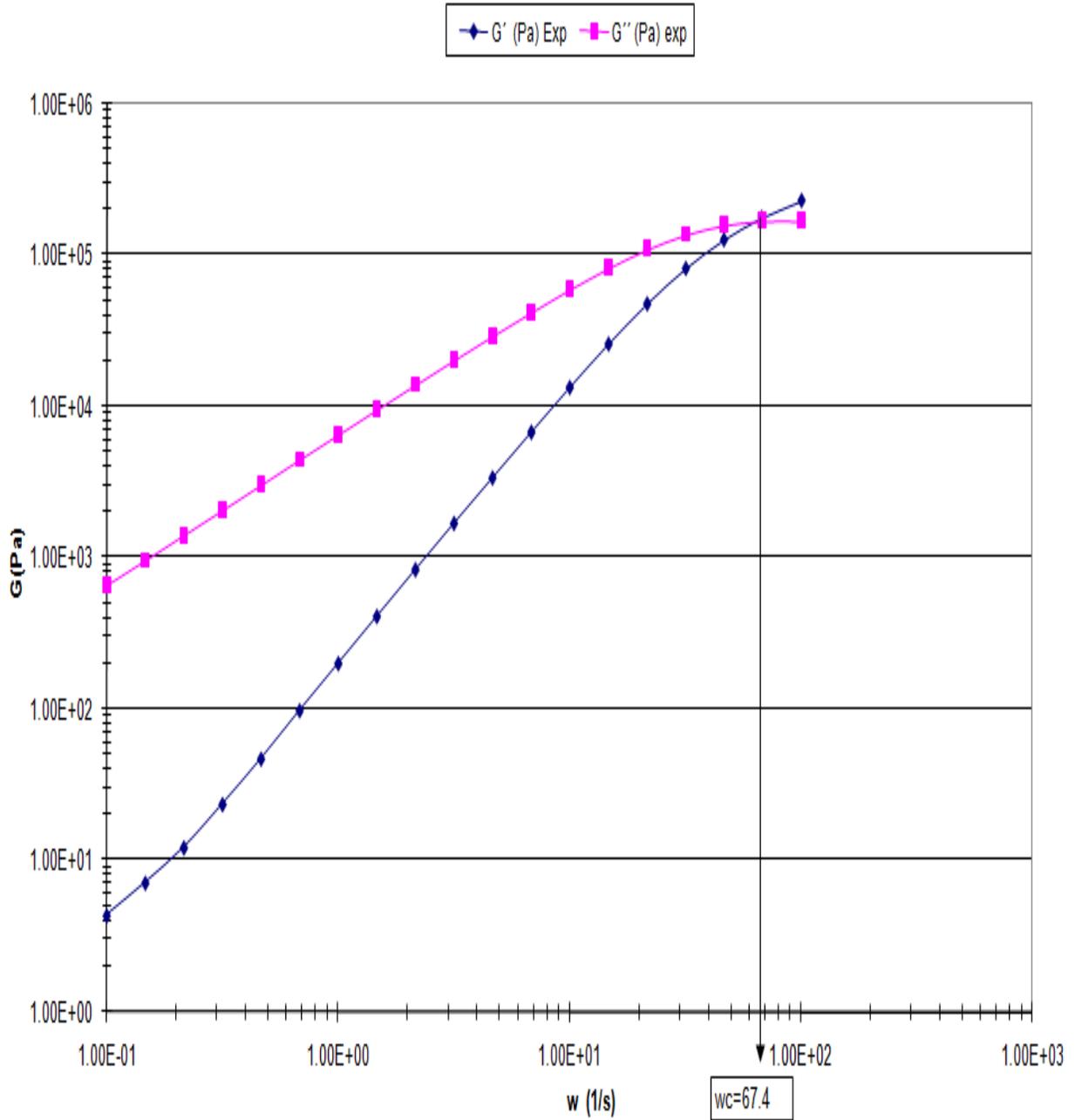


Figura 4.9 Gráfico generado con datos experimentales a 70 °C

En este gráfico generado con datos reológicos experimentales a 70 °C, se observa el valor de ω_c en el cruce.

Gráfica de G' y G'' (Pa) Experimental a 90 °C

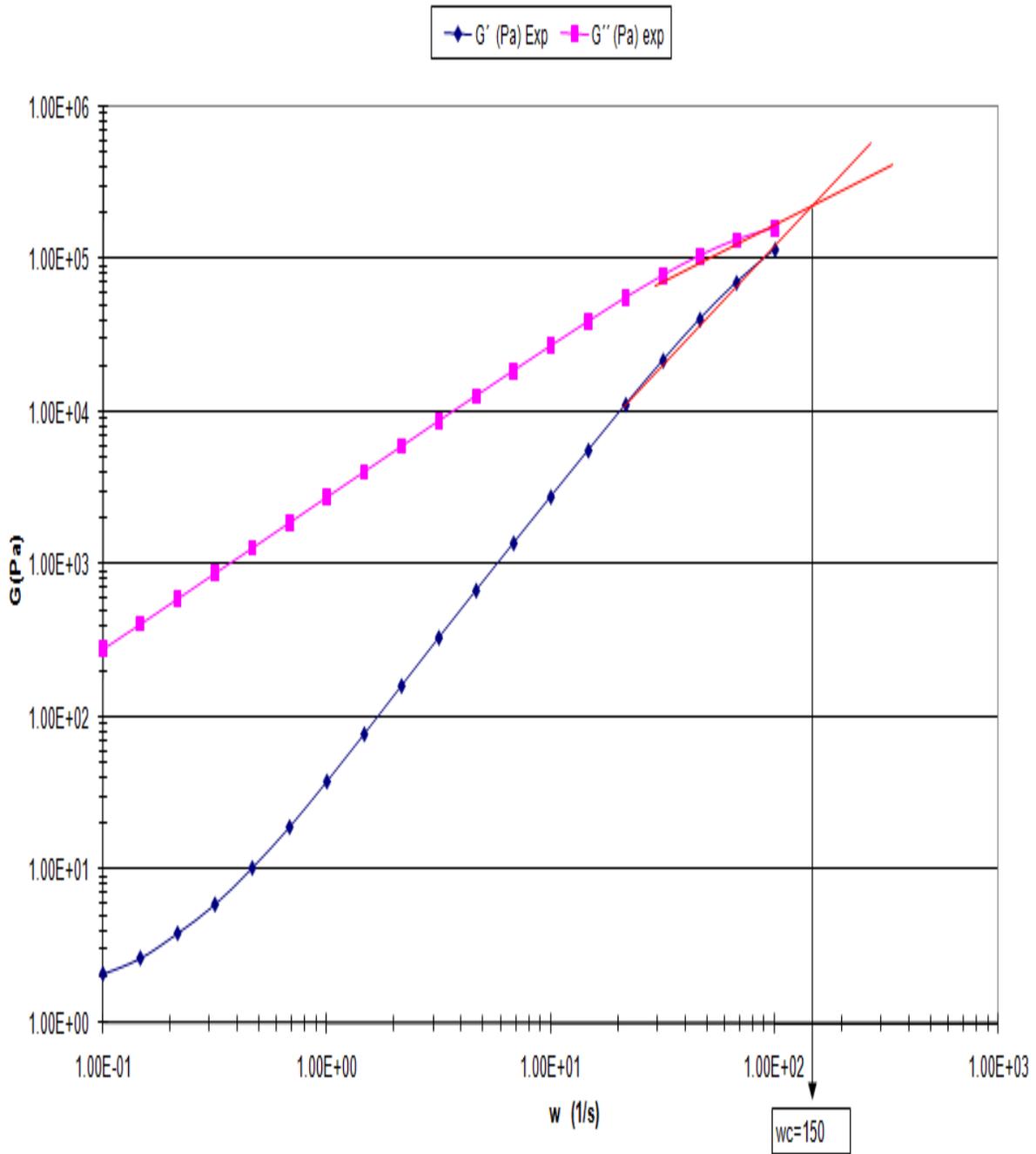


Figura 4.10. Gráfico generado con datos experimentales a 90 °C

En este gráfico generado con datos reológicos experimentales a 90 °C, se observa el valor de ω_c en el cruce por extrapolación.

Gráfica de G' y G'' (Pa) Experimental a 110 °C

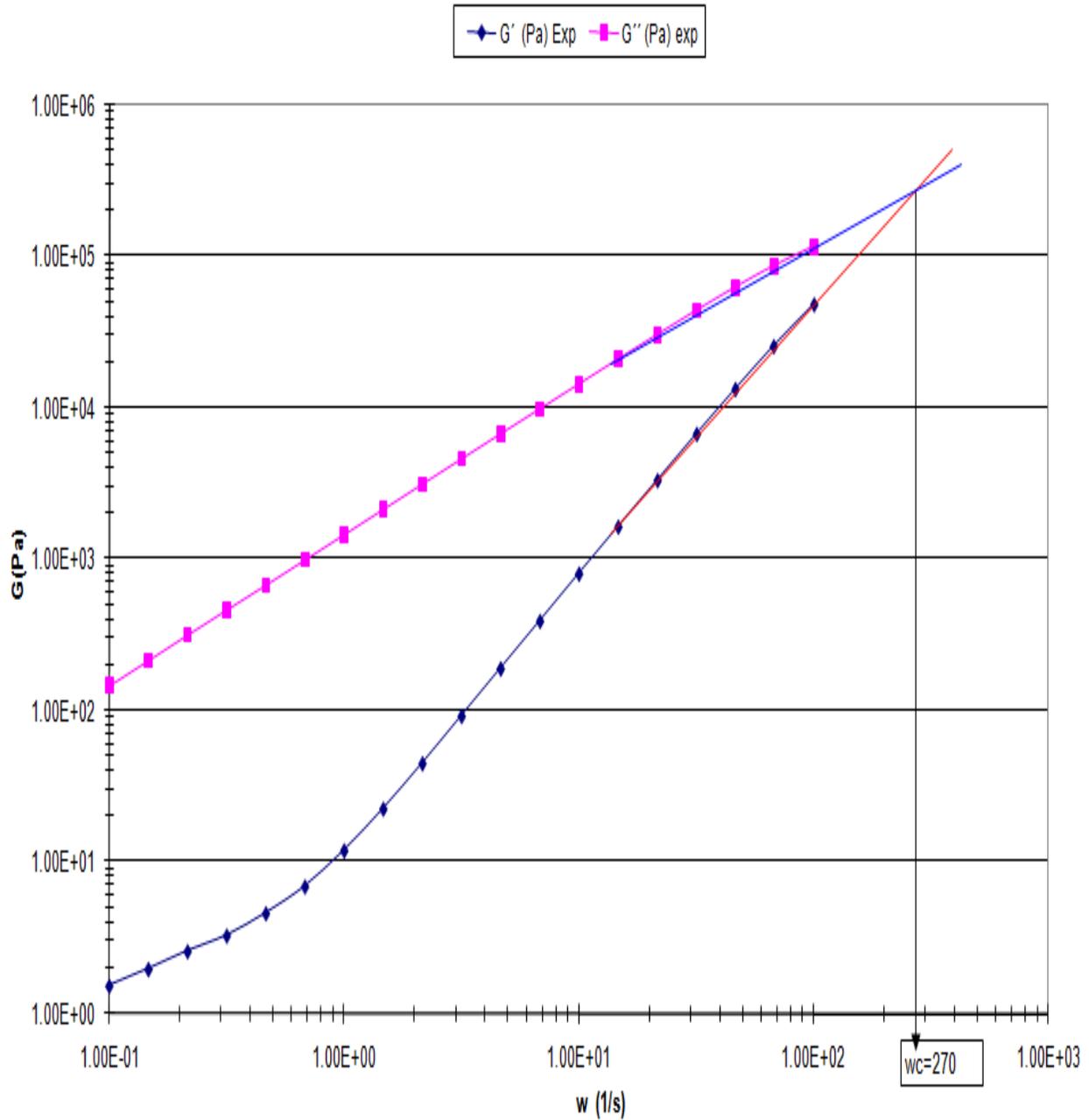


Figura 4.11. Gráfico generado con datos experimentales a 110 °C

En este gráfico generado con datos reológicos experimentales a 110 °C, se observa el valor de ω_c en el cruce por extrapolación.

Los valores obtenidos de cada gráfica de datos reológicos experimentales para λ característica se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Recopilación de los valores característicos de λ para cada temperatura de prueba

T (K)	T(°C)	$\omega_{cexp}(1/s)$	λ_{exp} (s)
268.15	-5	0.1468	6.8120
283.15	10	0.825	1.2121
298.15	25	3.3	0.3030
313.15	40	10.5	0.0952
328.15	55	29.16	0.0343
343.15	70	67.4	0.0148
363.15	90	150 *	0.0067
383.15	110	270 *	0.0037

*Valor extrapolado

Con los valores experimentales de λ característica se generó una distribución en función de la temperatura y de ω_c , que se muestra en las figuras 4.12 a 4.15.

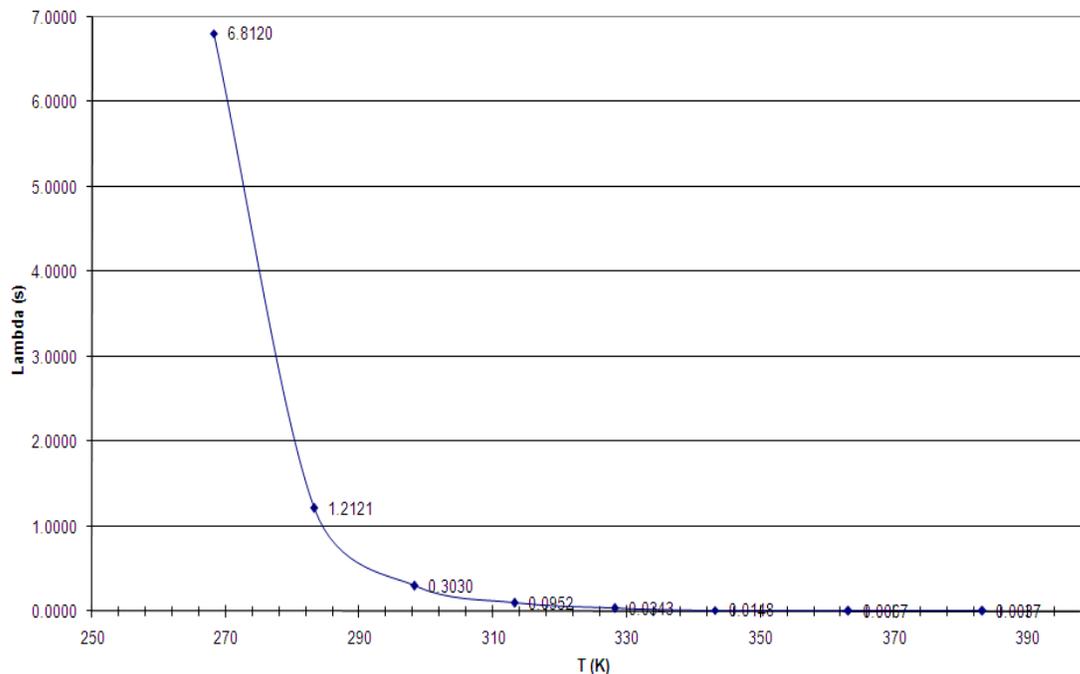


Figura 4.12 Lambda (λ) en función de la temperatura.

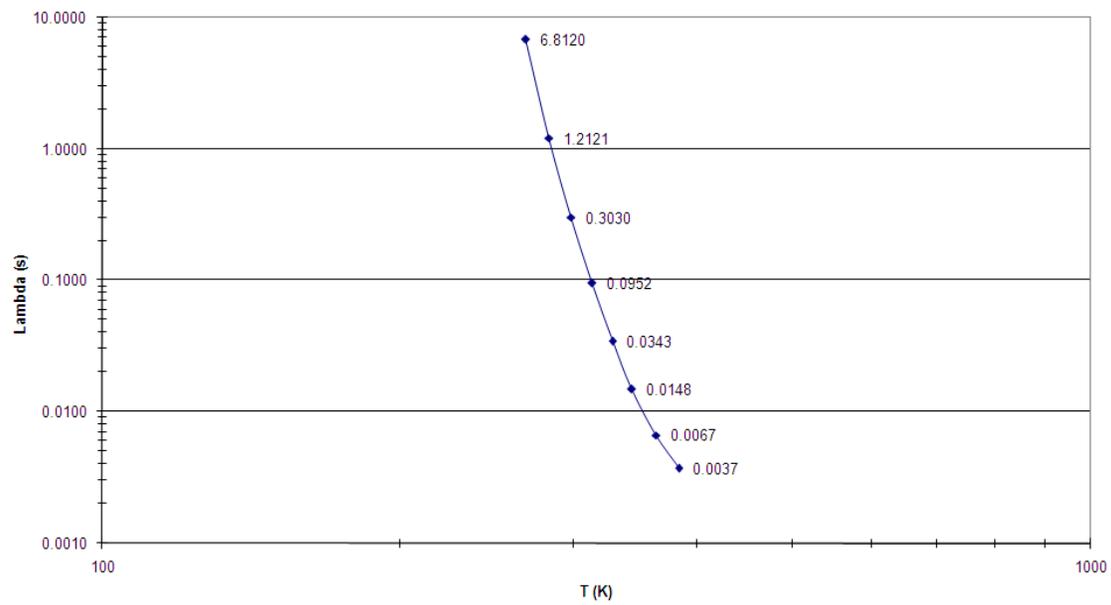


Figura 4.13 Lambda (λ) en función de la temperatura en escala logarítmica.

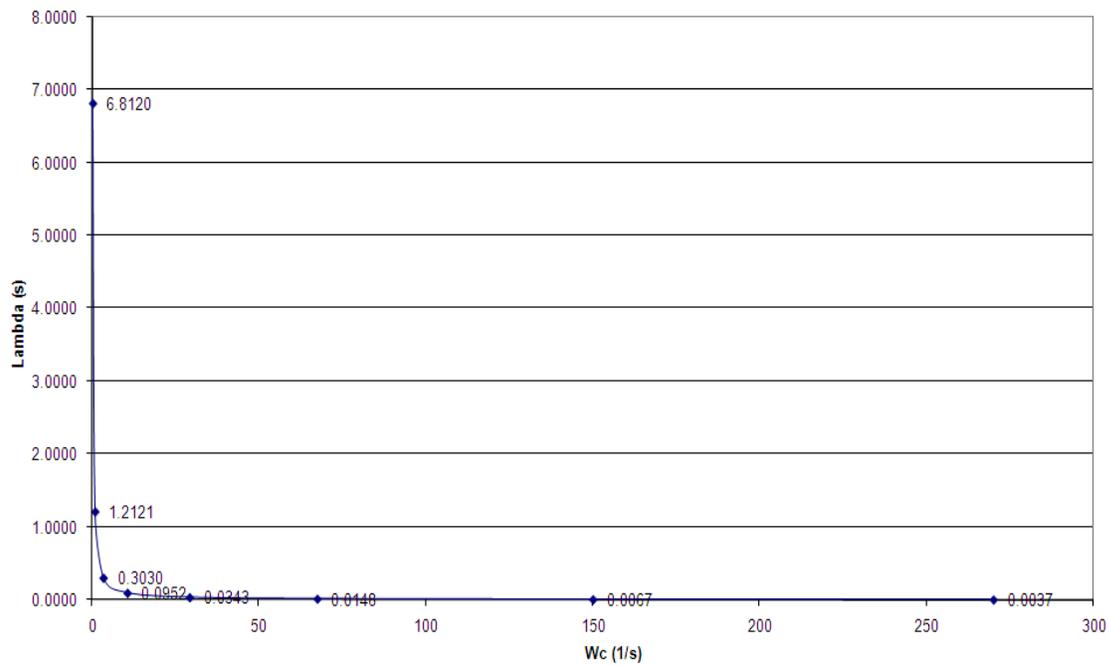


Figura 4.14. Lambda (λ) en función de ω_c .

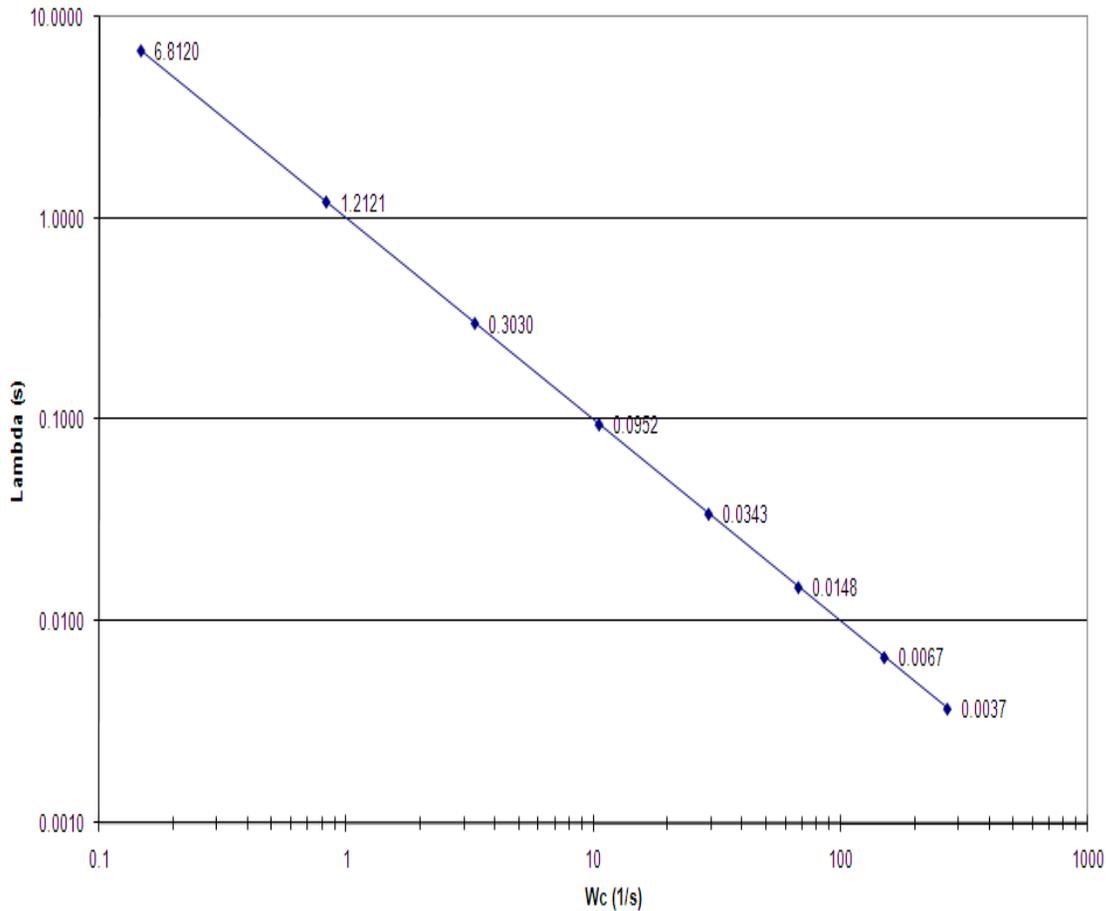


Figura 4.15 Lambda (λ) en función de ω_c , en escala logarítmica.

Es importante observar la forma de relación lineal en las coordenadas logarítmicas y como los dos últimos valores que se obtienen por extrapolación se localizan en la recta correspondiente

4.3. Comparación de los diferentes parámetros reológicos experimentales del material

Con base en los datos experimentales, se hicieron comparaciones de las diferentes propiedades reológicas, para evaluar su comportamiento con respecto al intervalo de temperaturas establecido. Estas comparaciones se muestran en forma gráfica en las figuras 4.16 a 4.25.

Espectro de lambda experimental a diferentes temperaturas

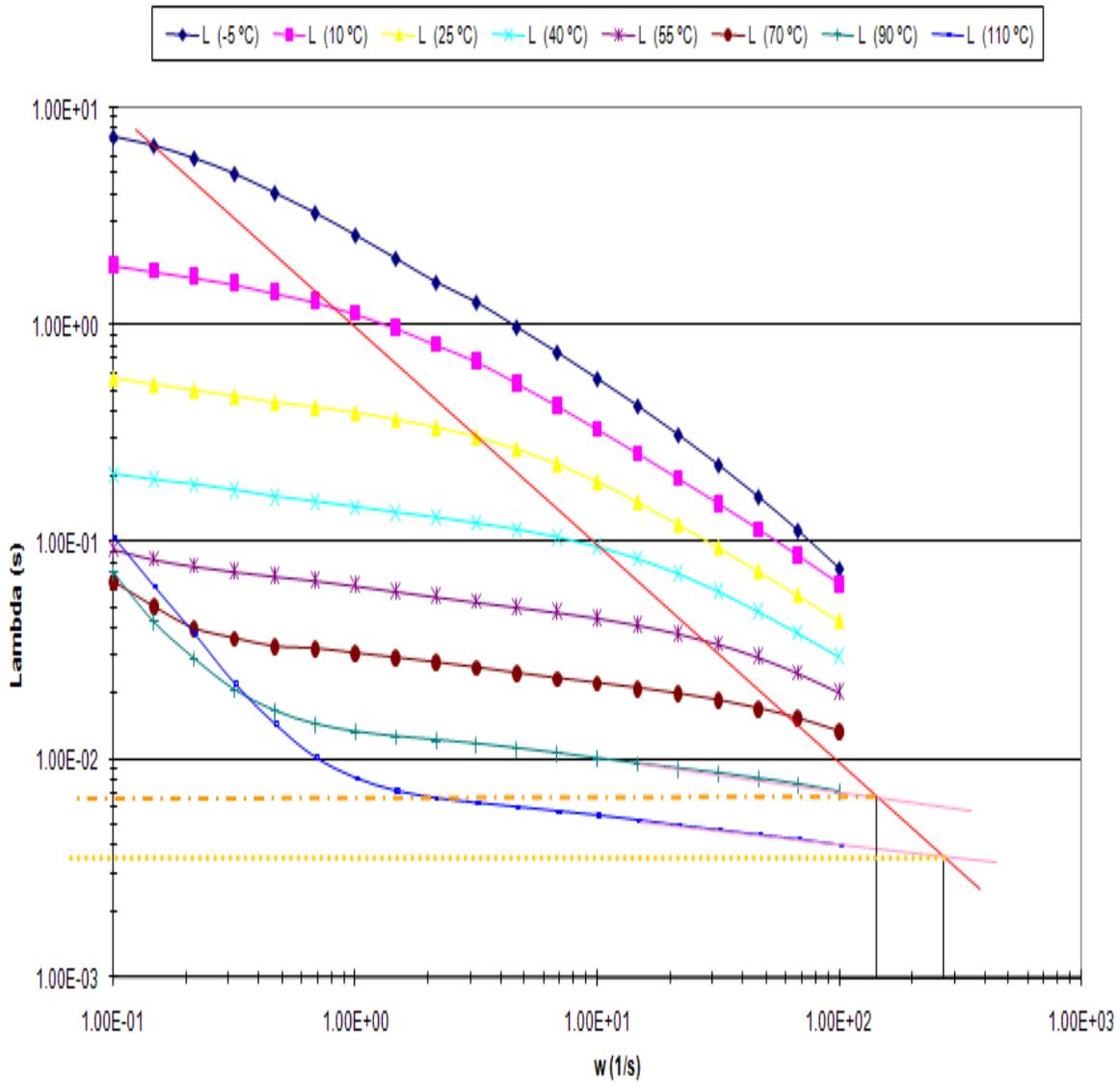


Figura 4.16. Comparación de lambda (λ) a diferentes temperaturas experimentales.

Para generar este gráfico, cada grupo de datos para cada curva (a una temperatura de referencia) se obtuvo con la fórmula $\lambda = \frac{G'}{\omega G''}$. Se observa además, sobrepuesta, la curva del espectro de distribuciones de λ característica para cada temperatura (línea roja) (ver figura 4.15)

Esta información marca el punto clave de este trabajo, ya que el espectro de λ característica para cada temperatura es el elemento que permite modelar las curvas maestras de G' y G'' sin requerir datos de a_T y b_T como factores de corrimiento.

Comparación de G' vs ω a diferentes temperaturas

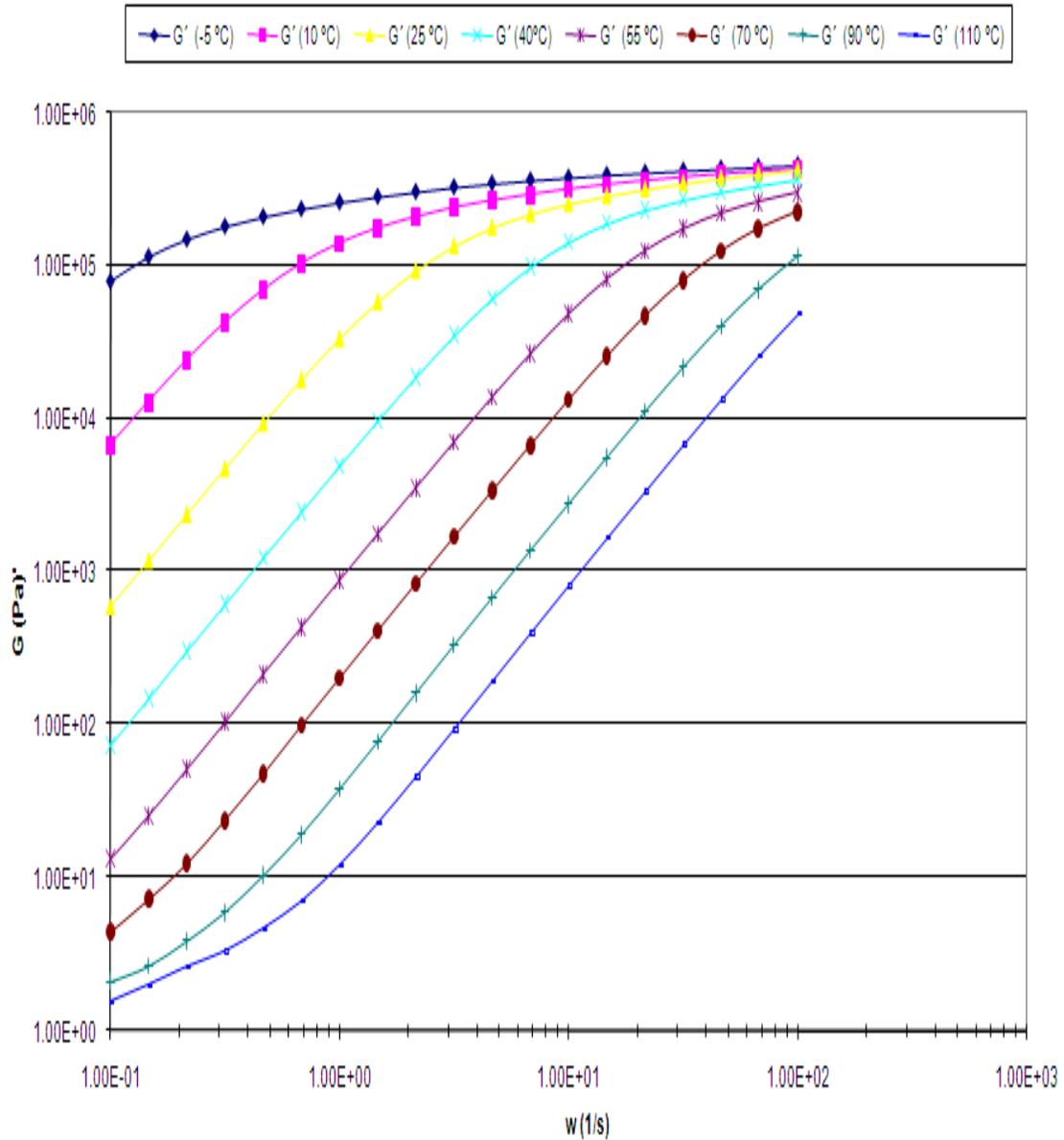


Figura 4.17. Comparación de G' a diferentes temperaturas experimentales.

A valores bajos de ω , G' aumenta al disminuir la temperatura. Para valores altos de ω , G' tiende a G_0

Comparación de G'' vs ω a diferentes temperaturas

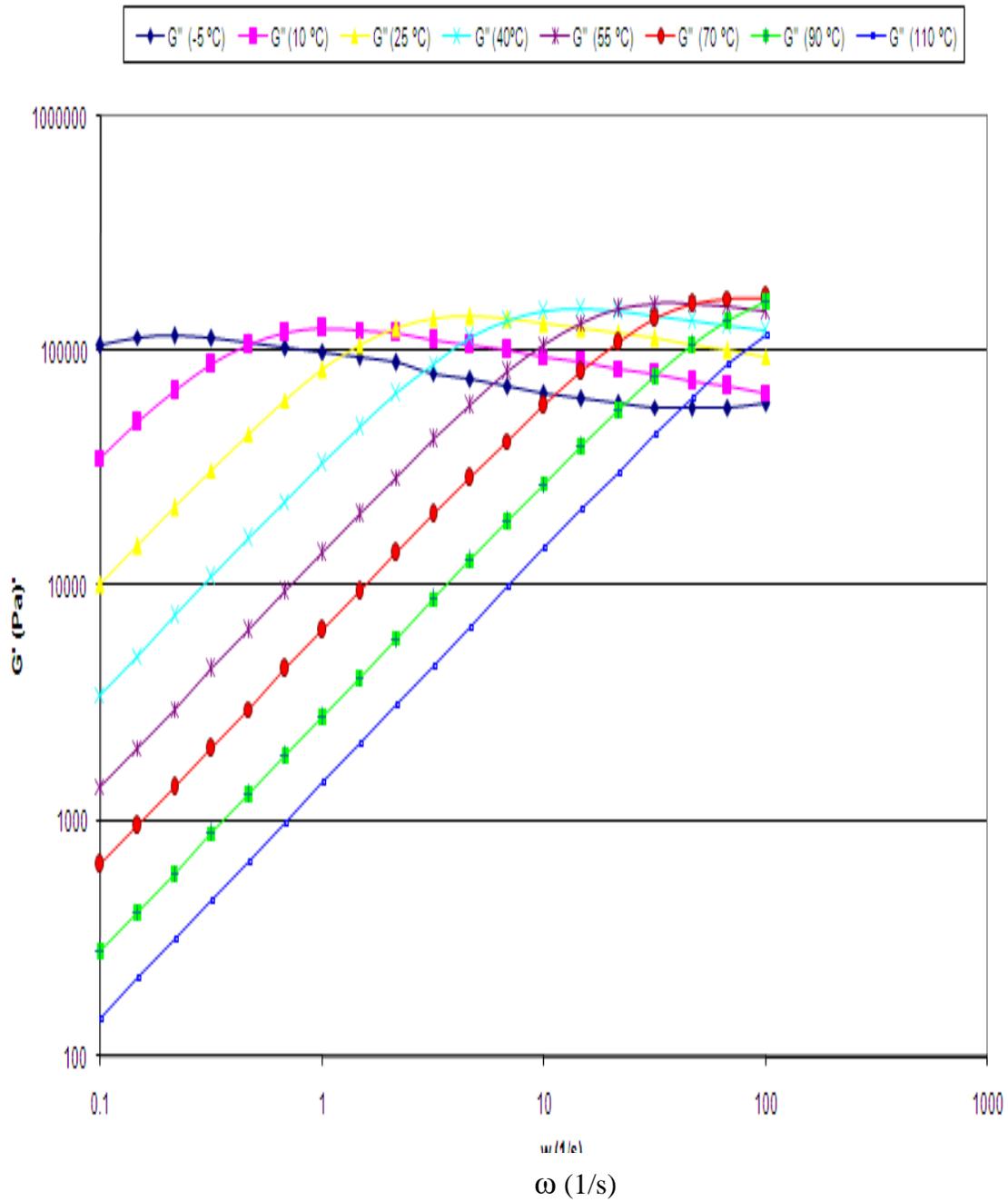


Figura 4.18. Comparación de G'' a diferentes temperaturas experimentales.

A valores bajos de ω , G'' aumenta al disminuir la temperatura. De valores medios a altos de ω , G'' disminuye al decrementar la temperatura

Comparación de G^* vs ω a diferentes temperaturas

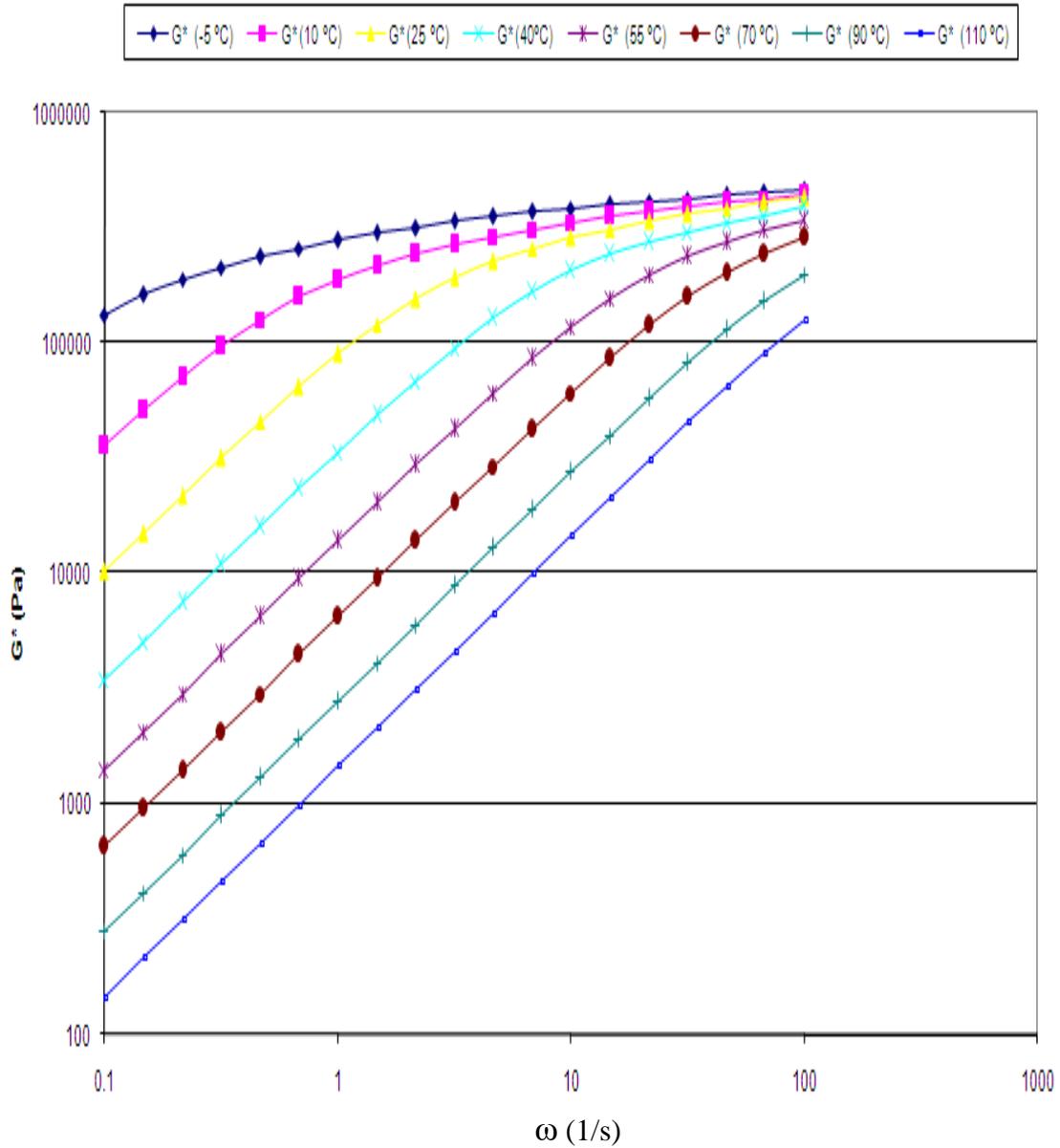


Figura 4.19. Comparación de G^* a diferentes temperaturas experimentales.

Se observa que los valores de G^* en todo el intervalo de ω siempre aumentan y tienden a G_0 . En función de la temperatura los valores de G^* aumentan conforme la temperatura disminuye

Comparación de η' vs ω a diferentes temperaturas

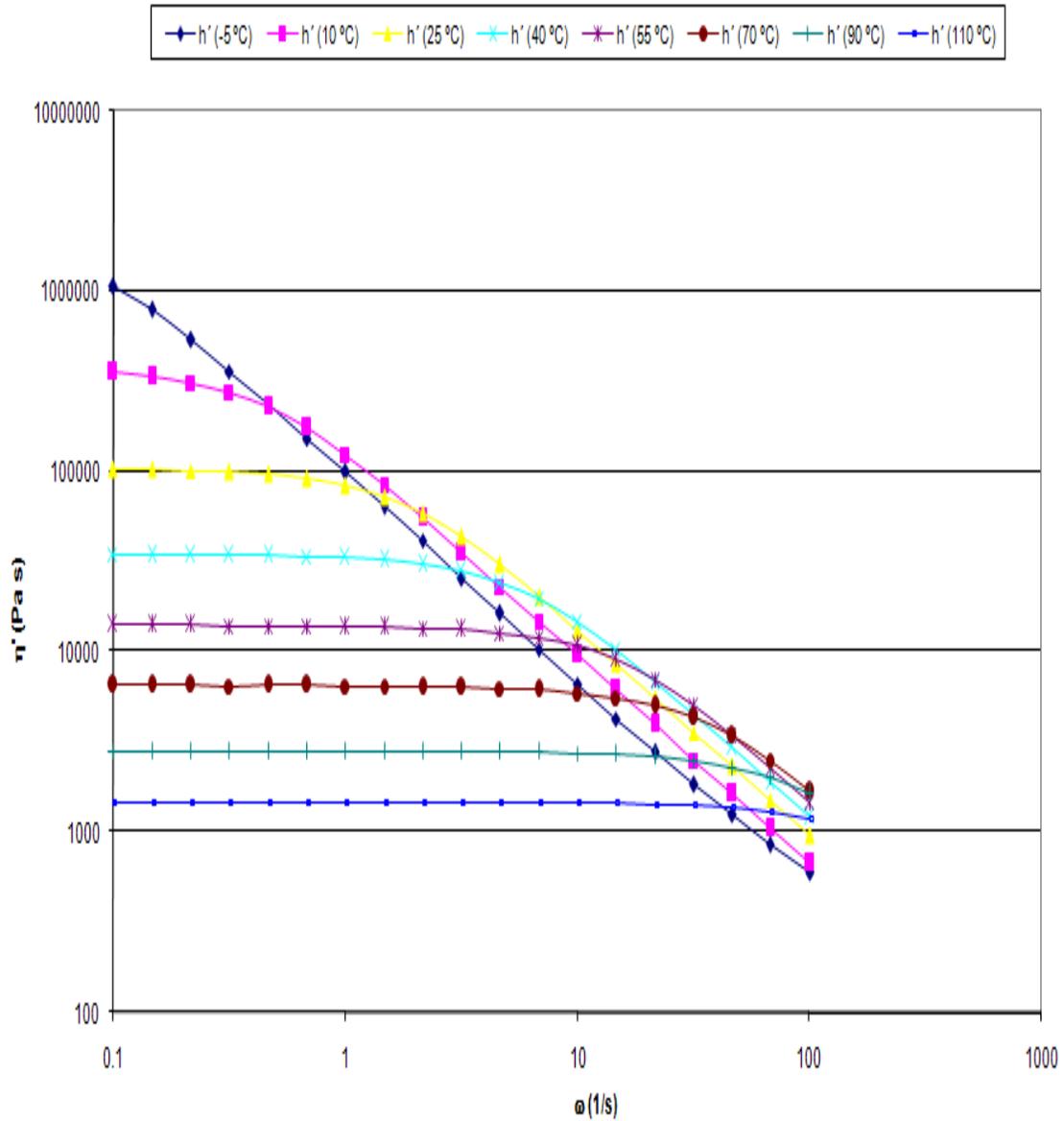


Figura 4.20. Comparación de η' a diferentes temperaturas experimentales.

La figura muestra que a valores bajos de ω los valores de η' son mayores a menor temperatura y a valores altos de ω , la tendencia se invierte.

Comparación de η'' vs ω a diferentes temperaturas

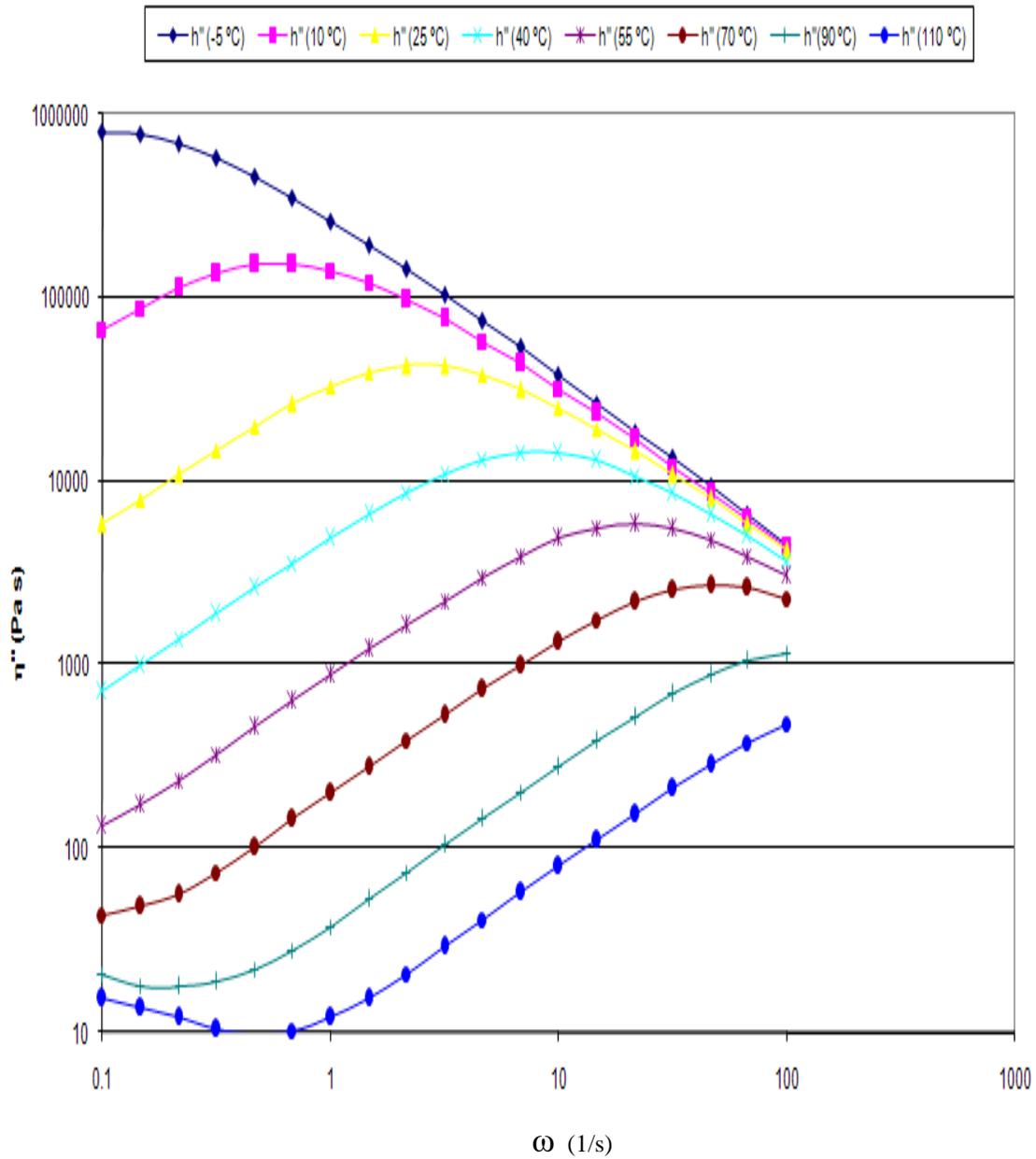


Figura 4.21. Comparación de η'' a diferentes temperaturas experimentales.

En esta gráfica, los valores de η'' son mayores a menor temperatura, en todo el intervalo de ω .

Comparación de η^* vs ω a diferentes temperaturas

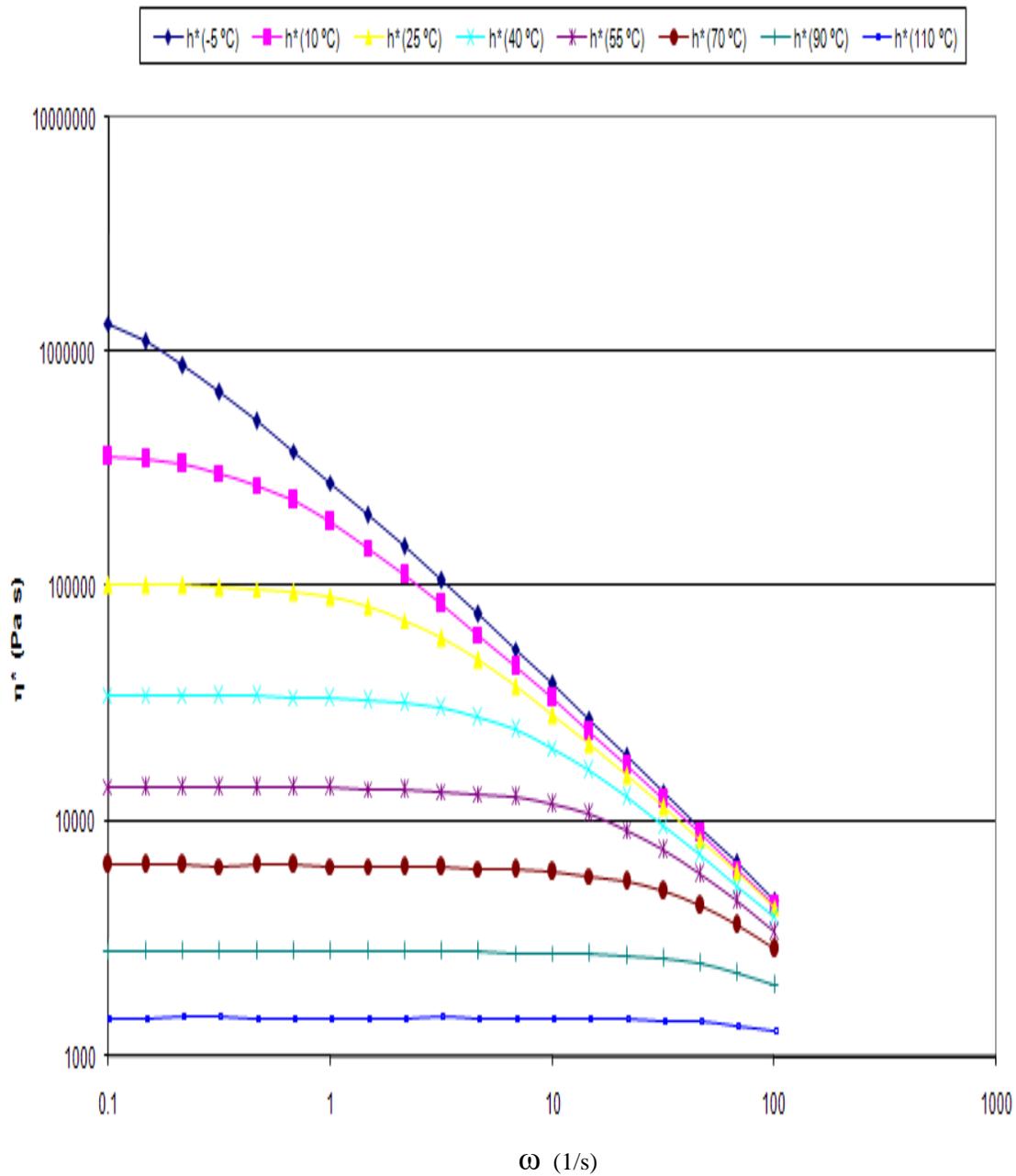


Figura 4.22. Comparación de η^* a diferentes temperaturas experimentales.

Para los valores de η^* , se observan cantidades mayores a menor temperatura en todo el intervalo de ω .

Comparación de $\tan(\delta)$ vs ω a diferentes temperaturas

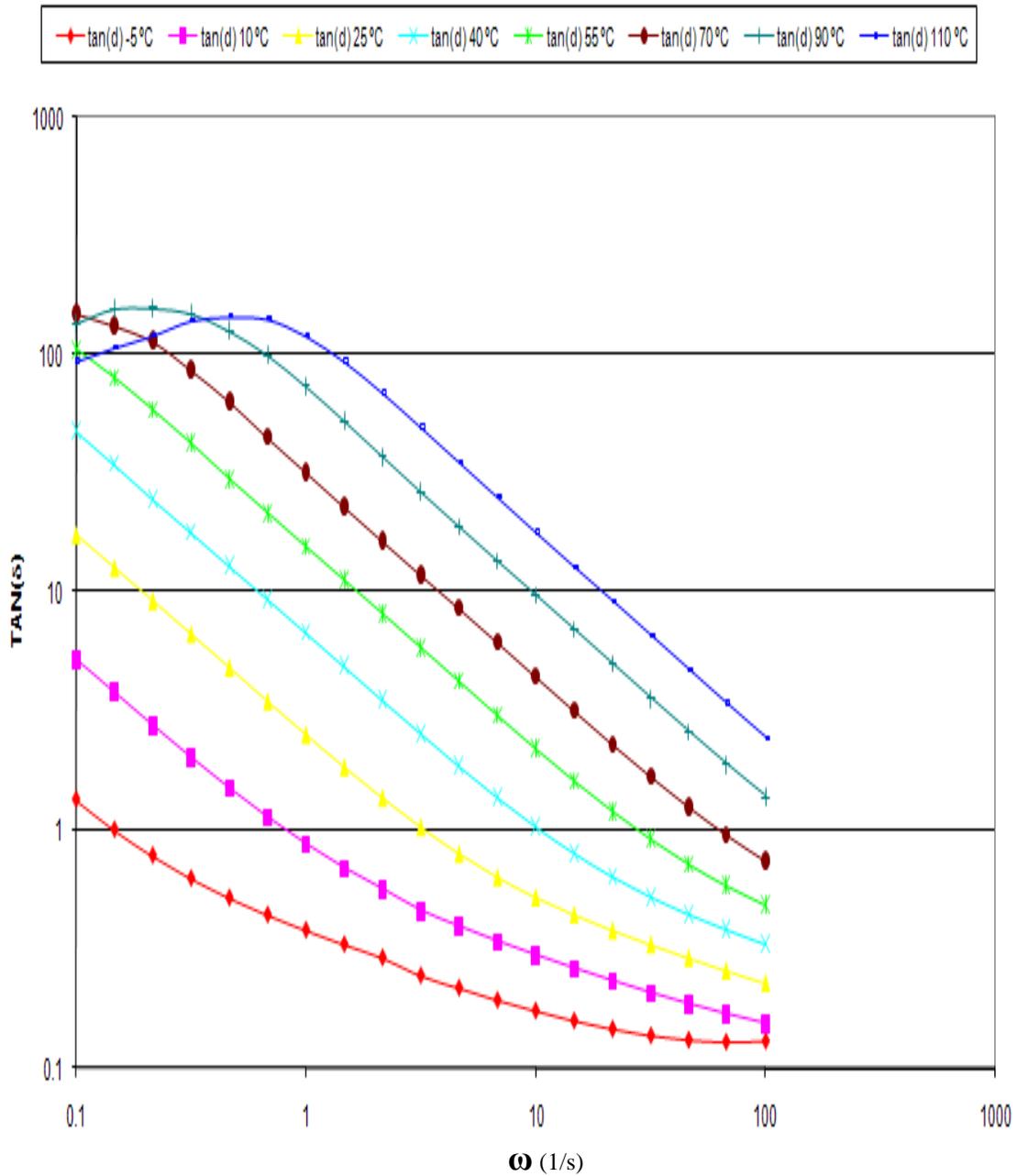


Figura 4.23. Comparación de $\tan(\delta)$ a diferentes temperaturas experimentales.

El comportamiento de $\tan(\delta)$, muestra que sus valores aumentan al incrementar la temperatura, hasta 70 °C, en todo el intervalo de ω , no así, para las temperaturas de 90° C y 110° C, en donde a valores bajos de ω , la tendencia se invierte.

Comparación de G^* y $\tan(\delta)$ vs ω a diferentes temperaturas

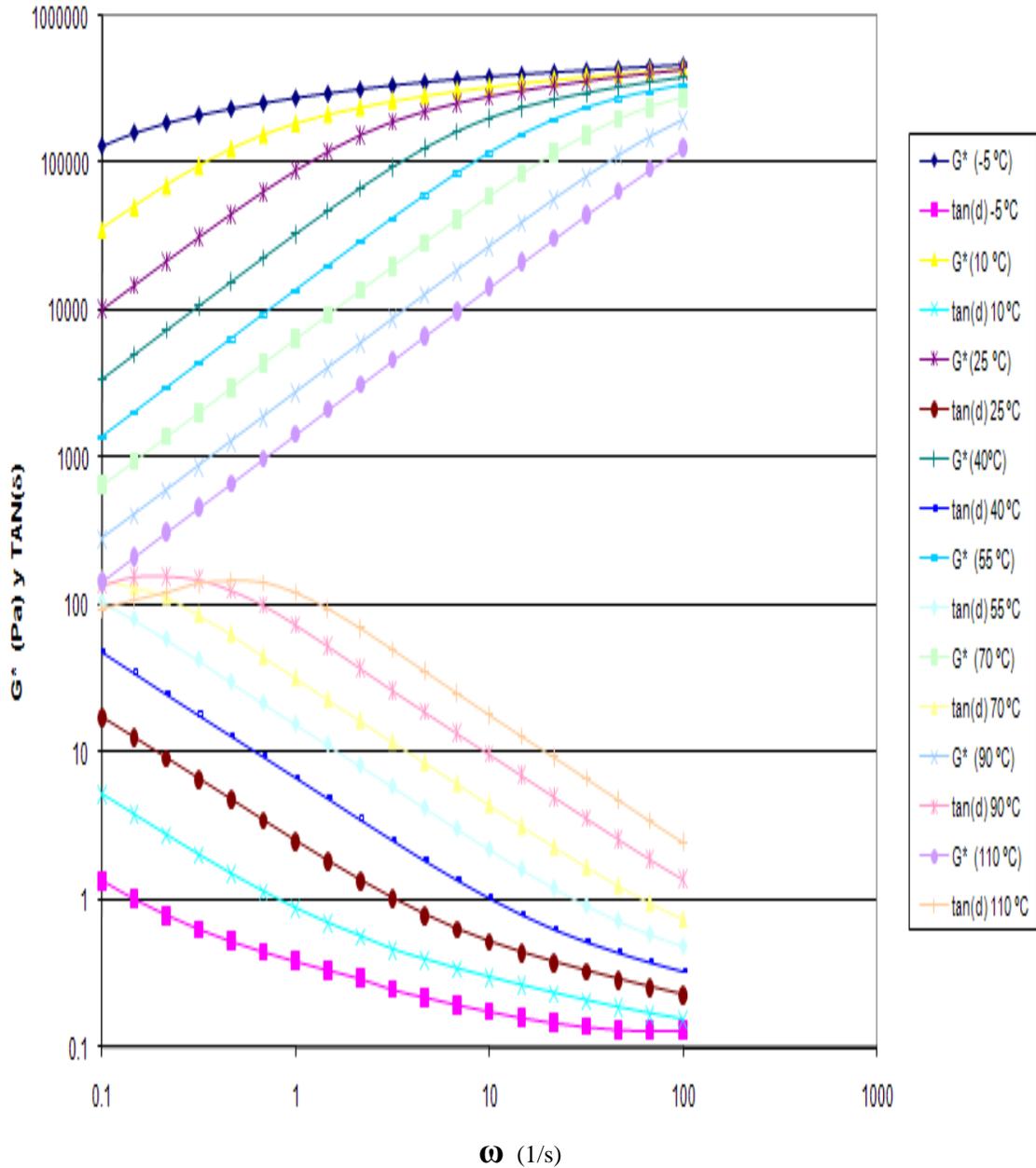


Figura 4.24. Comparación simultánea de los efectos de temperatura y ω sobre G^* y $\tan(\delta)$

En valores bajos de temperatura y ω , G^* y $\tan(\delta)$ están totalmente separados y en valores mayores de temperatura y valores bajos de ω , G^* y $\tan(\delta)$ tienden a un mismo punto

Cole-Cole ($G' \text{ exp}$ vs $G'' \text{ exp}$) a diferentes temperaturas

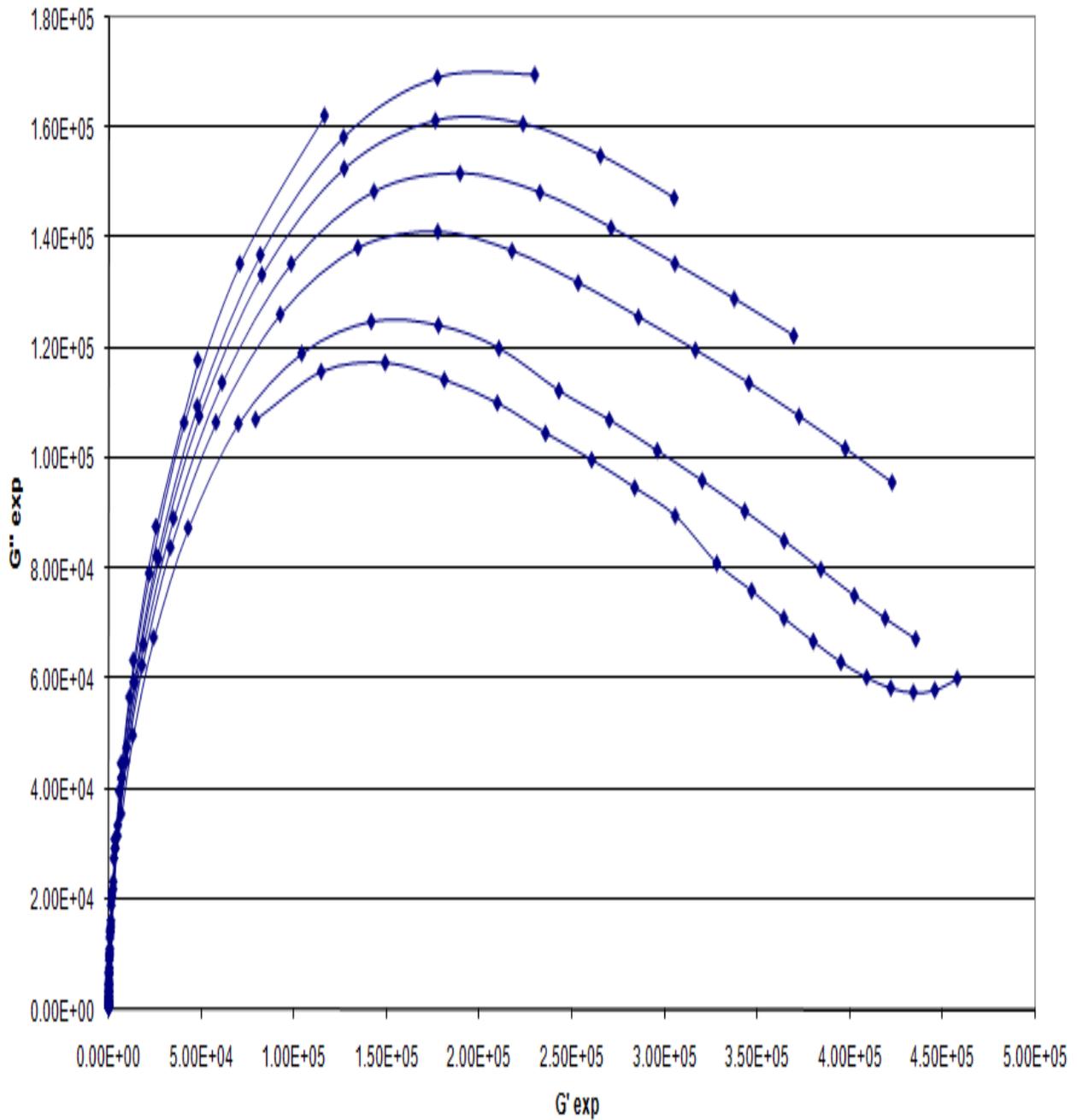


Figura 4.25. Gráfica Cole-Cole es decir $G' \text{ vs } G''$ considerando las diferentes temperaturas de trabajo

4.4 Curva maestra para el grupo de datos en el intervalo de temperaturas de -5 °C a 110 °C, con factores de corrimiento a_T y b_T .

Con los datos experimentales proporcionados para uno de los polímeros, se procedió a regenerar su curva maestra en forma tradicional con factores de corrimiento a_T y b_T (Ver grafica 4.26).

También se generan y grafican algunas propiedades reológicas, que se muestran de la figura 4.26 a la figura 4.29.

Estos gráficos son la base de comparación para el modelamiento con Maxwell, Maxwell Generalizado y Caja.

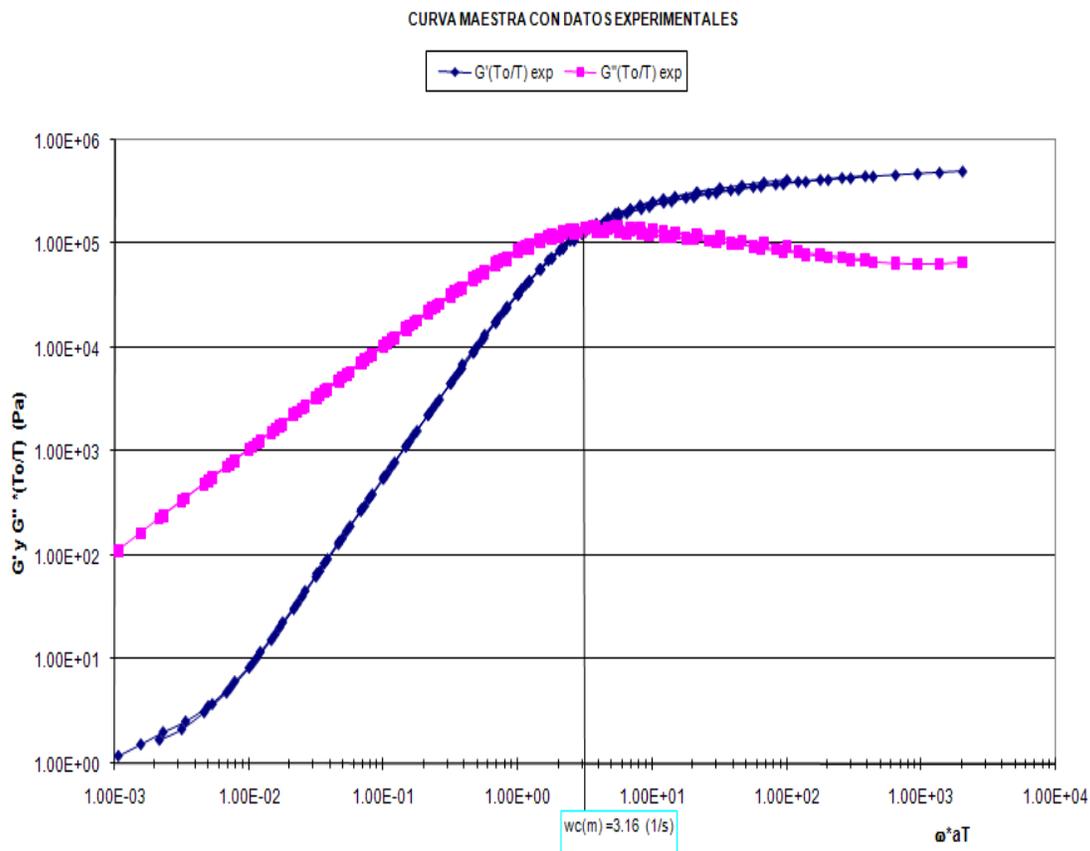


Figura 4.26 Curva maestra con datos experimentales (G' y G'').

Esta figura se generó con los 8 grupos de datos experimentales y factores de corrimiento a_T y b_T , obtenidos en el intervalo de temperaturas de -5 °C a 110 °C. Se muestra el cruce, cuyo valor es $\omega_c(m) = 3.16$ (1/s)

CURVA MAESTRA G' , G'' y G^*

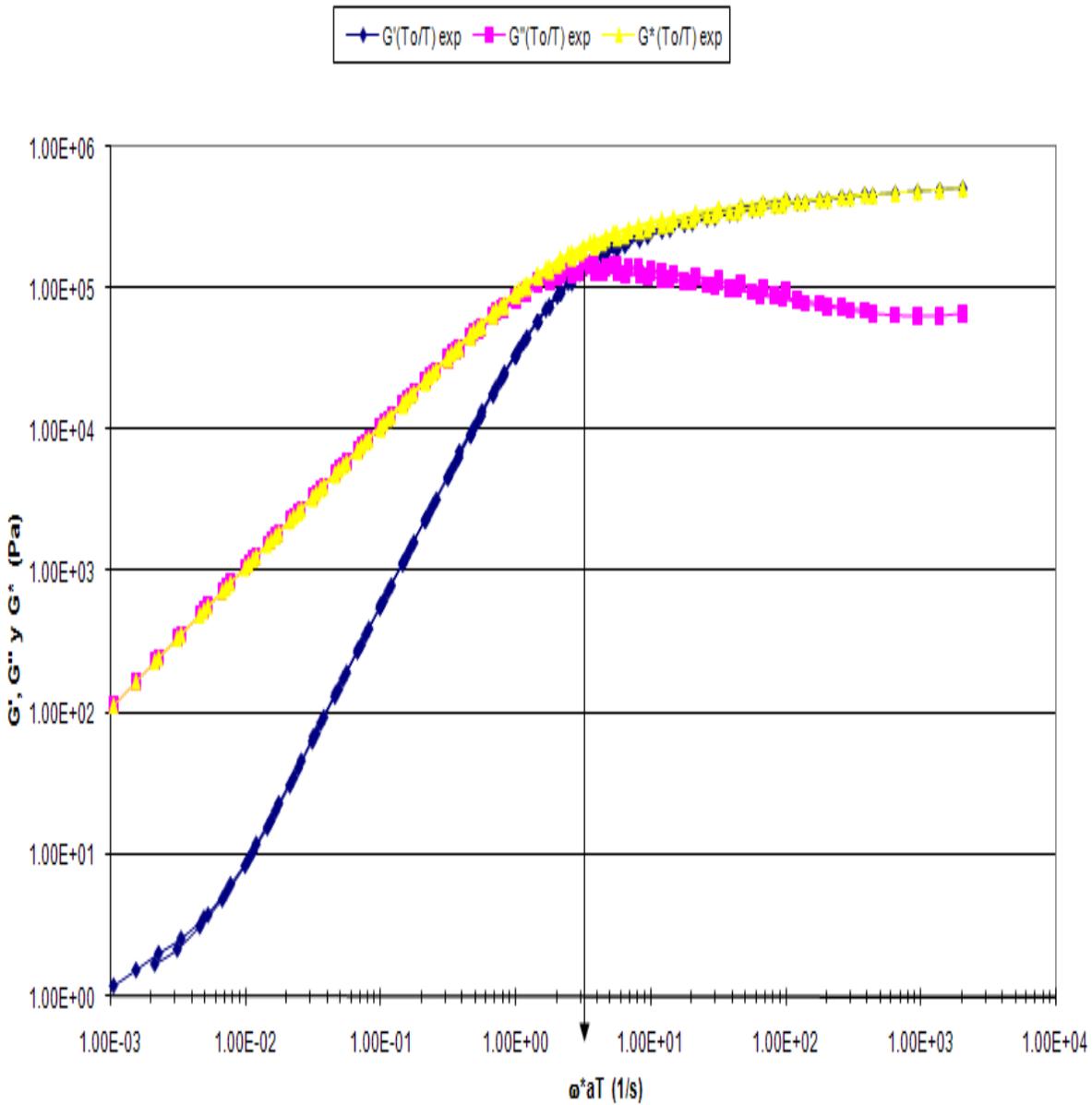


Figura 4.27. Curva maestra con datos experimentales (G' , G'' y G^*).

Esta figura se generó con los 8 grupos de datos experimentales, obtenidos en el intervalo de temperaturas de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se muestra el cruce, cuyo valor es $\omega_c(m)=3.16$ (1/s). Se observa cómo los valores de G^* coinciden con los de G'' antes del cruce y con los de G' después del cruce

CURVA MAESTRA $\tan(\delta)(T_0/T)$ vs G^* (T₀/T)

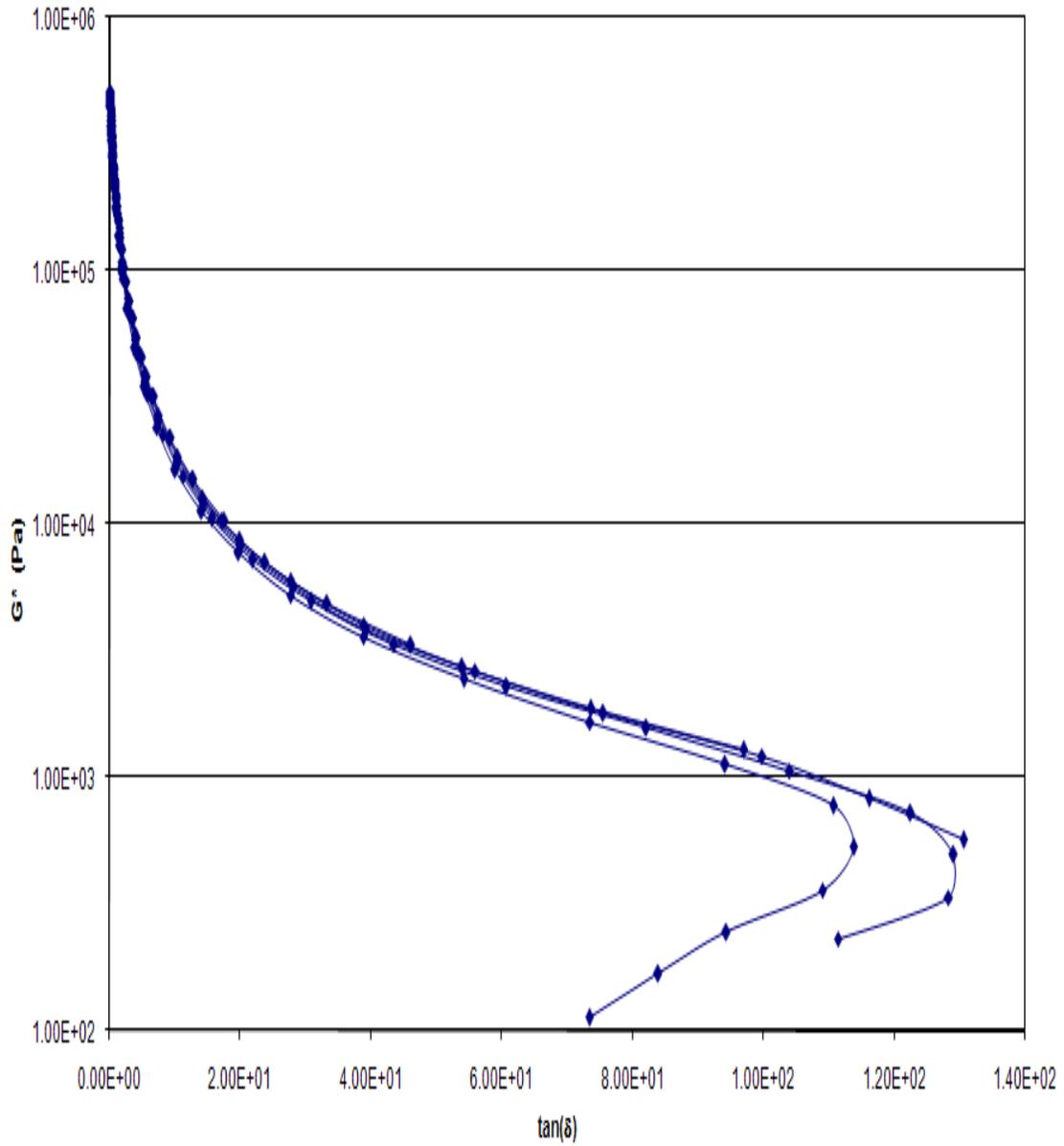


Figura 4.28 Curva maestra con datos experimentales ($\tan(\delta)$ y G^*).

Esta figura se generó con los 8 grupos de datos experimentales, obtenidos en el intervalo de temperaturas de -5 °C a 110 °C, y muestra la tendencia de G^* en función de $\tan(\delta)$

CURVAMAESTRA DE $\tan(\delta)(T_0/T)$ vs ωaT

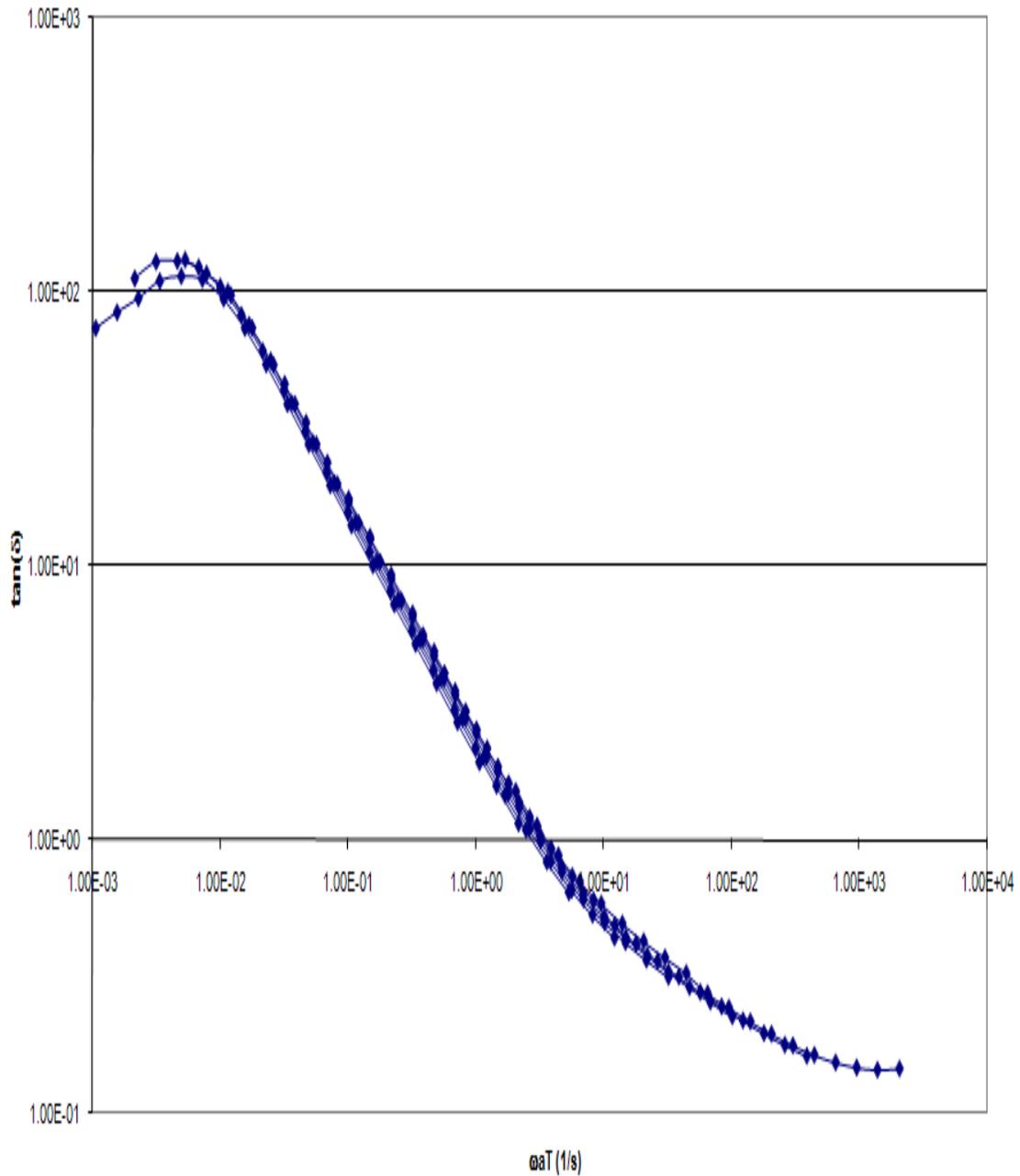


Figura 4.29 Curva maestra con datos experimentales ($\tan(\delta)$).

Esta figura se generó con los 8 grupos de datos experimentales, obtenidos en el intervalo de temperaturas de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, y muestra la variación de $\tan(\delta)$ en función de ωaT

4.5 Trabajo con los datos experimentales

Para cada una de las diferentes temperaturas (-5 °C a 110 °C) se elaboró el siguiente grupo de gráficos (G' , G'' y G^* en función de ω), (η' , η'' y η^* en función de ω), ($\tan(\delta)$ en función de G^*), (G'' en función de G'), (G^* en función de $\tan(\delta)$), ($\tan(\delta)$ y G^* en función de ω), con la finalidad de ver su comportamiento.

Solo se incluye el grupo de gráficos correspondientes a la temperatura de -5 °C. (figura 4.30 a figura 4.35)

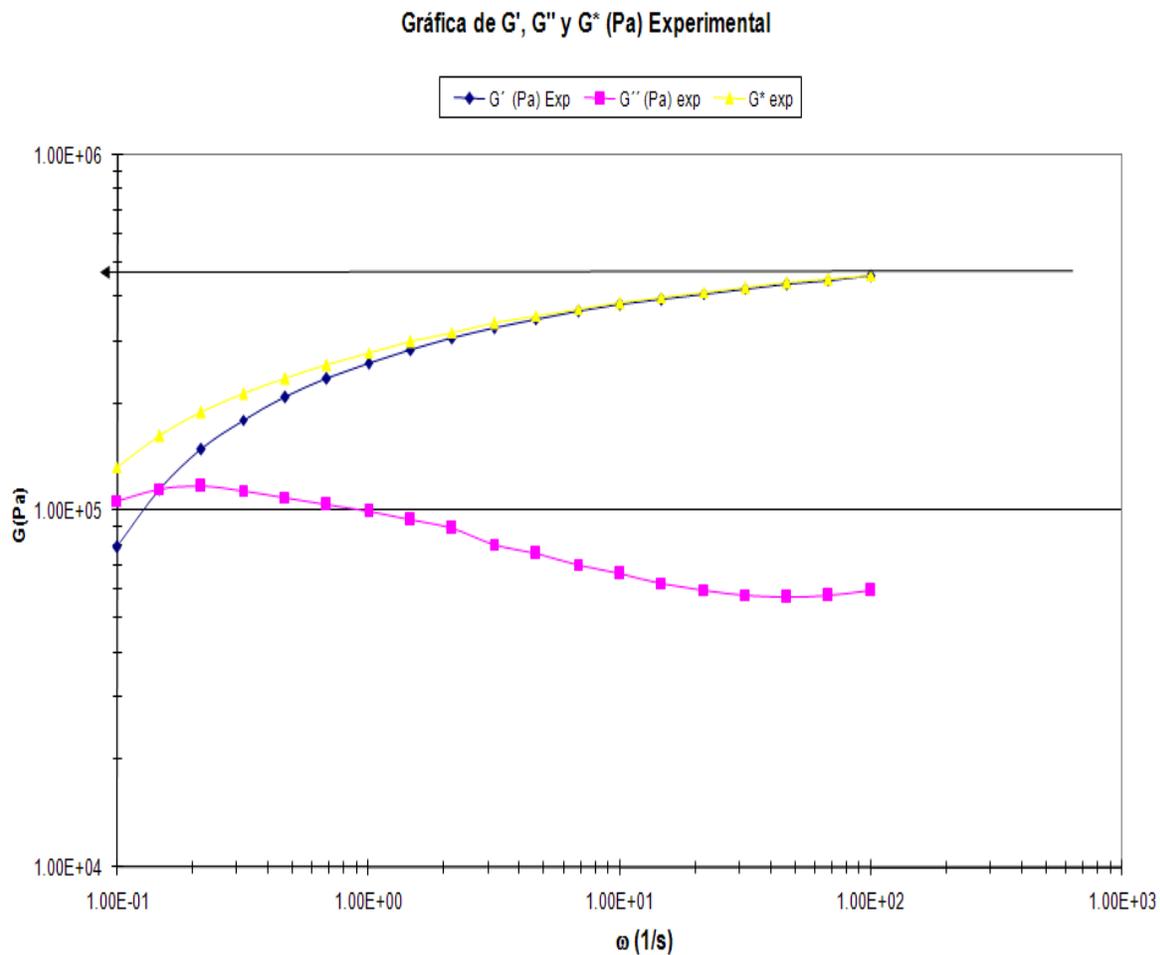


Figura 4.30 Comparación de G' , G'' y G^* a -5 °C.

Esta figura se generó con los datos experimentales obtenidos a la temperatura de -5 °C y muestra la variación de G' , G'' y G^* en función de ω . Se observa que G^* solo coincide con los valores de G' después del cruce (ω_c).

Gráfica de η' , η'' y η^* (Pa s) experimental

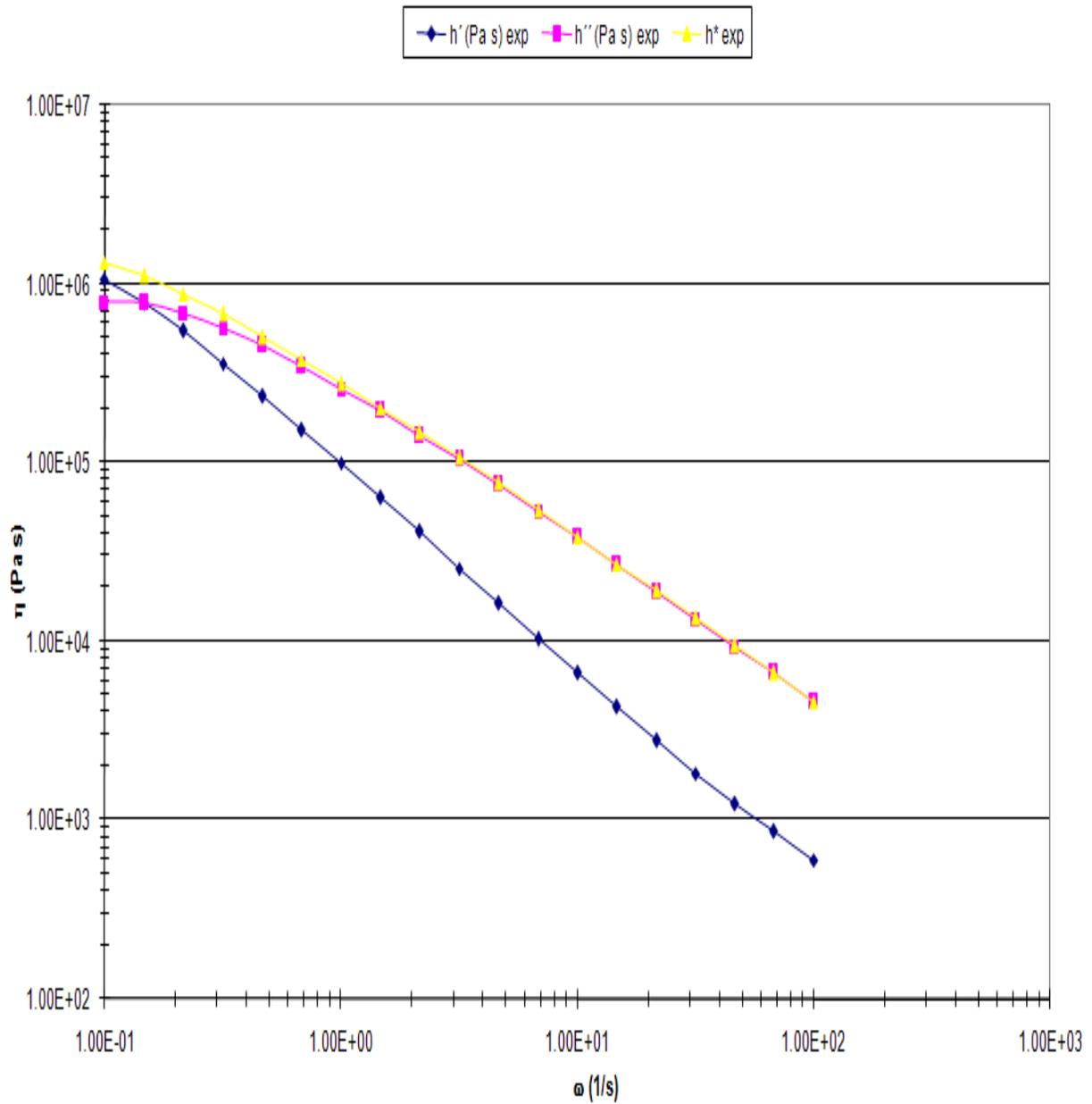


Figura 4.31 Comparación de η' , η'' y η^* a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Esta figura se generó con los datos experimentales obtenidos a la temperatura de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, y muestra la variación de η' , η'' y η^* en función de ω . Después del cruce (ω_c) solo hay coincidencia de η^* y η'' .

G^* vs $\tan(\delta)$

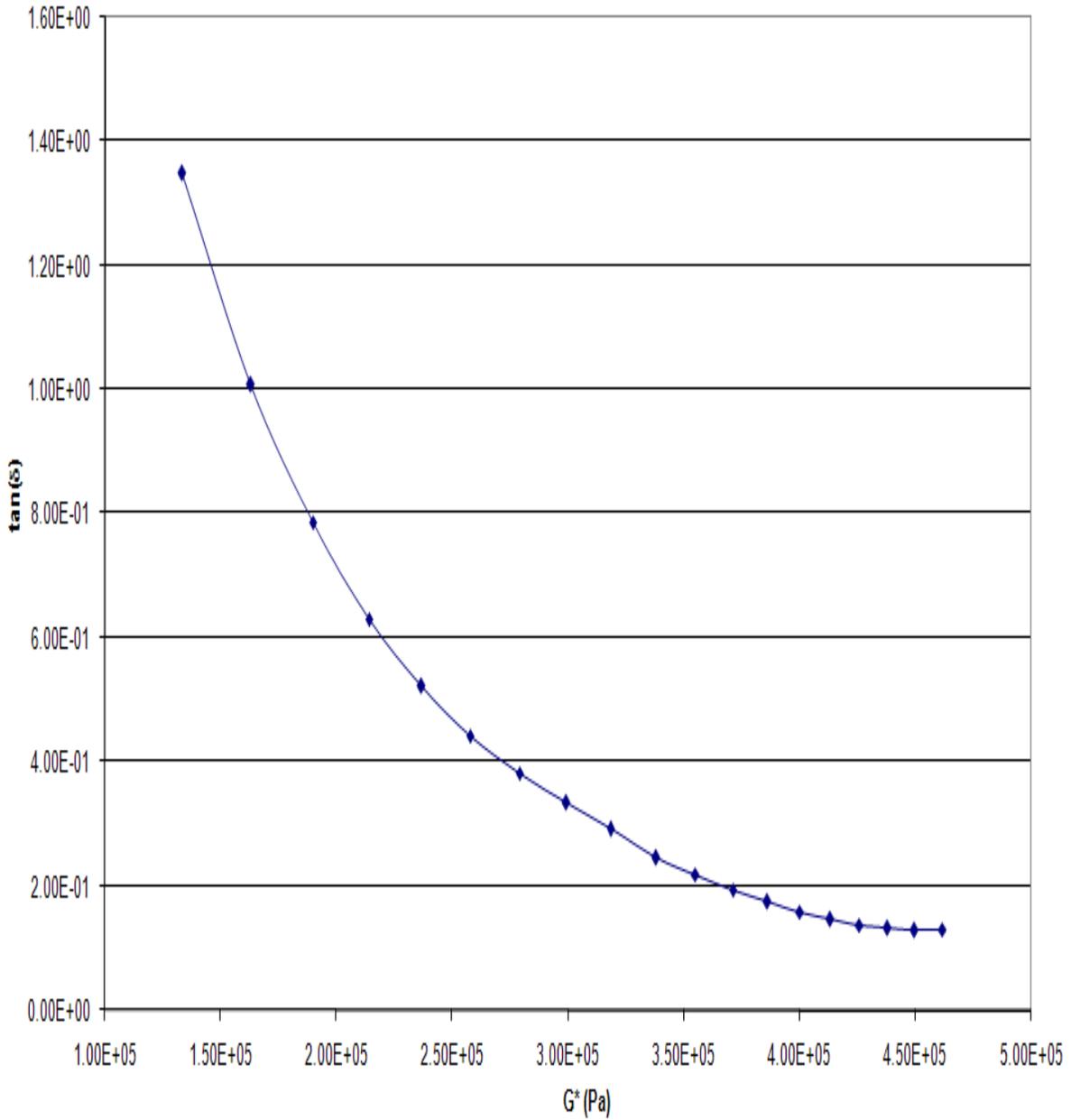


Figura 4.32 Comparación con datos experimentales de $\tan(\delta)$ y G^* a $-5\text{ }^\circ\text{C}$.

Esta figura se generó con los datos experimentales obtenidos a la temperatura de $-5\text{ }^\circ\text{C}$, y muestra la variación de $\tan(\delta)$ en función de G^*

Cole-Cole G' vs G'' Experimental

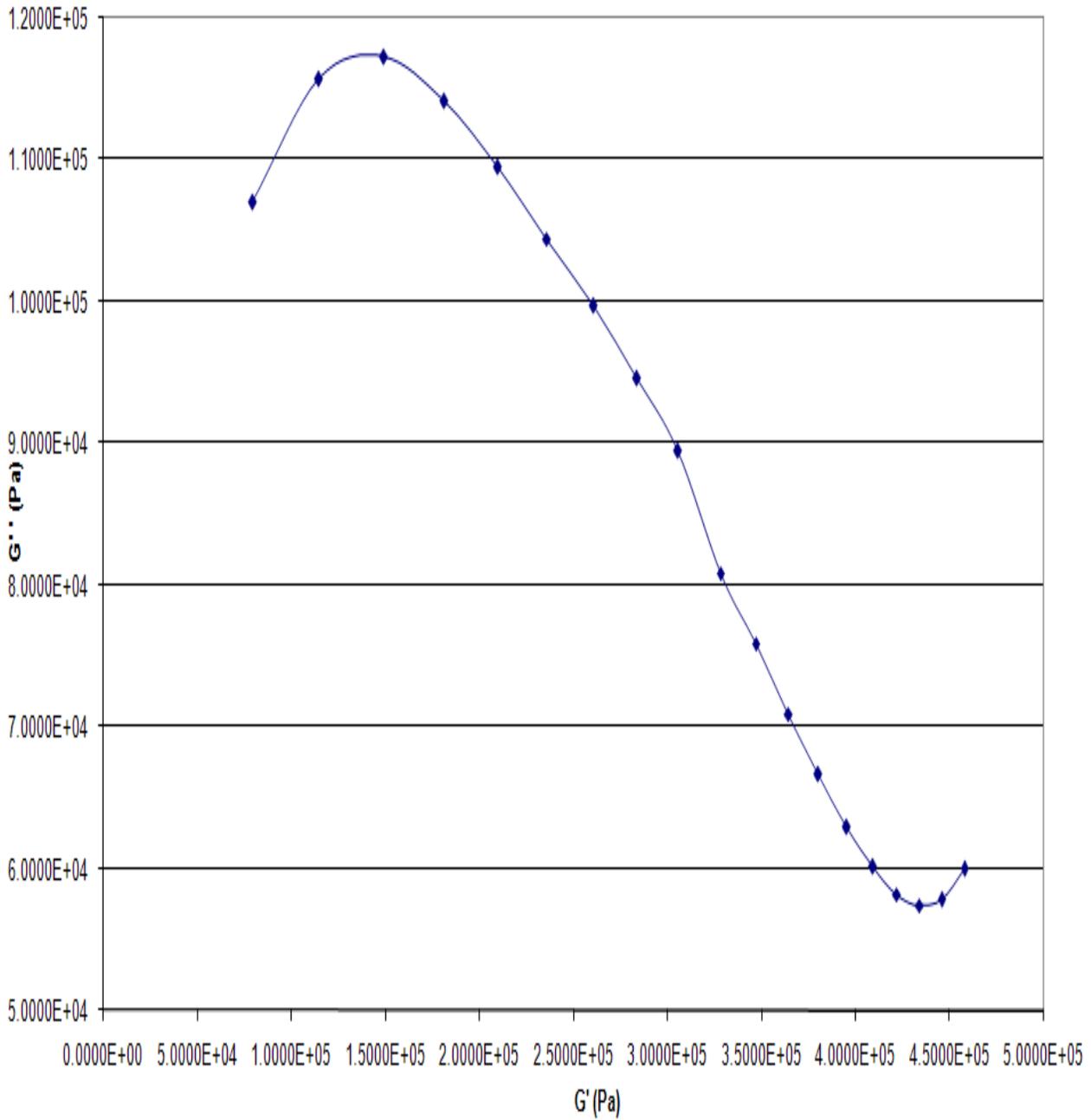


Figura 4.33 Comparación con datos experimentales de G' y G'' a -5 °C (Cole-Cole).

Esta figura se generó con los datos experimentales obtenidos a la temperatura de -5 °C, y muestra la variación de G'' en función de G' . Se observa un comportamiento diferente al de una campana.

$\tan(\delta)$ vs G^*

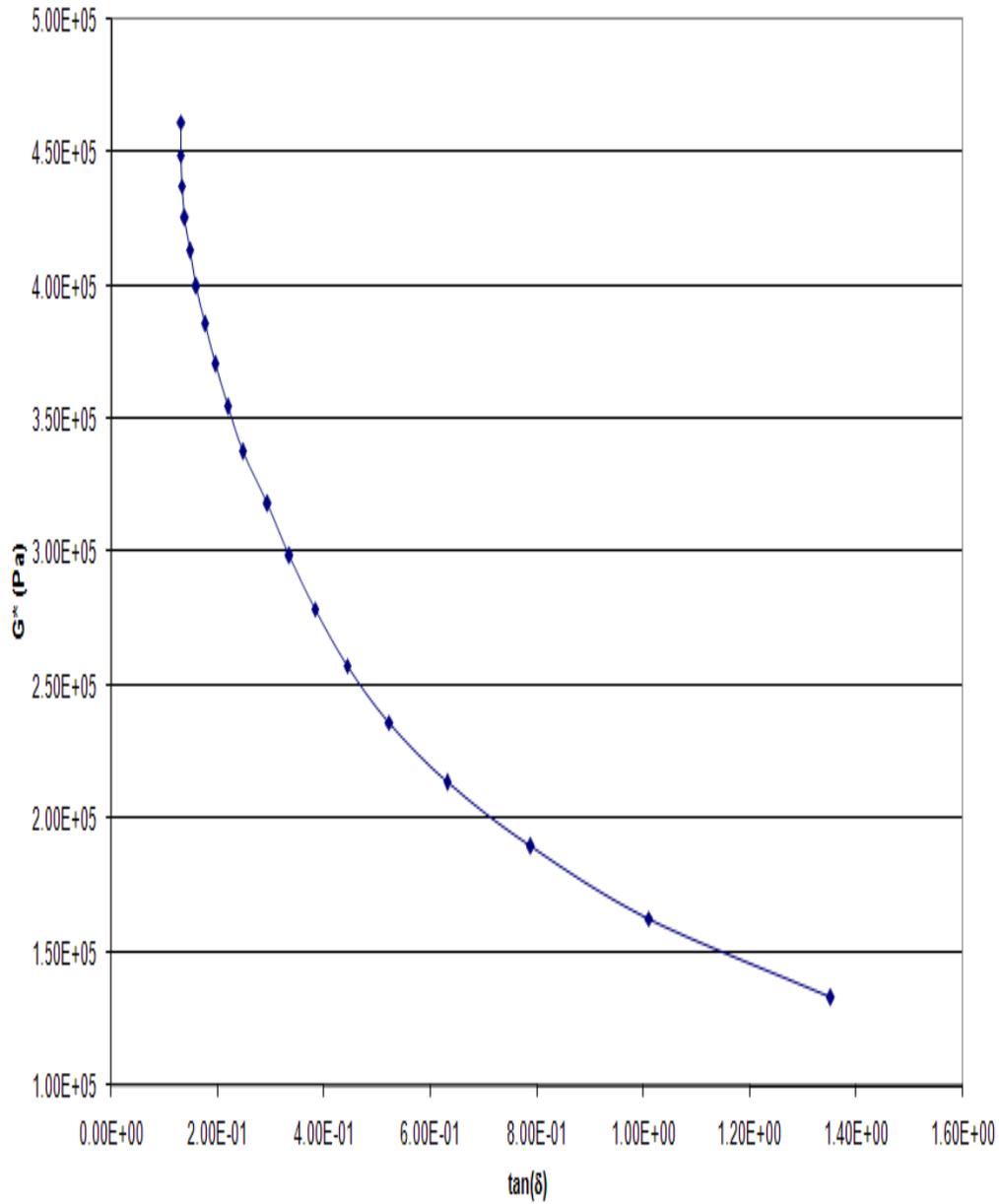


Figura 4.34 Comparación con datos experimentales de $\tan(\delta)$ y G^* a $-5\text{ }^\circ\text{C}$.

Esta figura se generó con los datos experimentales obtenidos a la temperatura de $-5\text{ }^\circ\text{C}$, y muestra la variación de G^* en función de $\tan(\delta)$, equivalente con la figura 4.32.

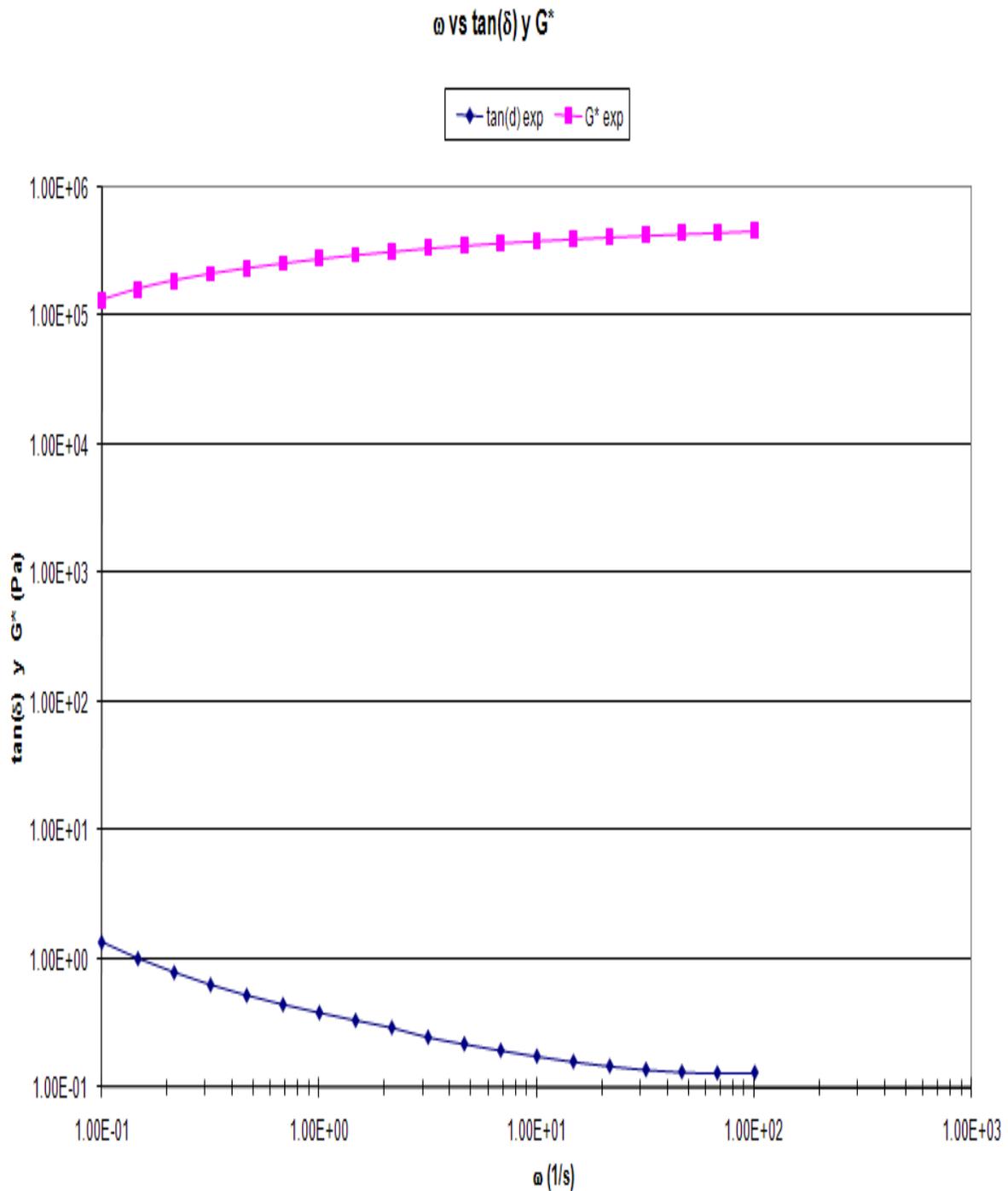


Figura 4.35 Comparación con datos experimentales de $\tan(\delta)$ y G^* en función de ω a -5 °C.

Esta figura se generó con los datos experimentales obtenidos a la temperatura de -5 °C, y muestra la variación de $\tan(\delta)$ y G^* en función de ω . Se observa un comportamiento simétrico.

5. Desarrollo y resultados del modelado

5.1 Aplicación del modelo de Maxwell al grupo de datos obtenidos de acuerdo a las temperaturas de -5 °C a 110 °C

En el trabajo se aplica de inicio el modelo de Maxwell a datos agrupados por temperatura.

En el caso de los módulos de pérdida y almacenamiento, los valores se calculan con

$$G'' = \frac{G_0(\omega*\lambda)}{1+(\omega^2*\lambda^2)} \quad \text{y} \quad G' = \frac{G_0(\omega^2*\lambda^2)}{1+(\omega^2*\lambda^2)} \quad \text{respectivamente.}$$

Para todas las temperaturas, G_0 se obtuvo para el modelo de Maxwell de los valores de la pendiente y la ordenada de los gráficos con datos experimentales.

En el caso de -5 °C, la ordenada es de 7.25E+05 (Pa) y G_0 es 1.57E+04 (Pa), también en este caso se obtuvo un valor de G_0 por interpolación (ver Figura 4.4) de 4.7E+05 (Pa), y posteriormente se modificó para poder generar el ajuste adecuado del modelo con los datos experimentales

De la gráfica experimental de G' y G'' en función de ω se obtienen los datos indicados a continuación:

$\omega_c =$	0.147 (1/s)	gráfica experimental de ω vs G' y G''
$\lambda_{exp} =$	6.803 (s)	Valores de G_0 y η_0 ajustados
$G_{oajustado} = b_1/\lambda^2 =$	1.57E+04 (Pa)	2.38E+05 (Pa)
$\eta_0 = G_{oajustado} * \lambda =$	1.07E+05 (Pa s)	1.62E+06 (Pa s)

Al graficar los diferentes valores calculados con el modelo de Maxwell (empleando λ_{exp} y $G_{oajustado}$) en función de ω se obtiene la siguiente figura comparativa con los datos experimentales.

Comparación de G' y G'' (Maxwell con λ_{exp} y G_o ajustado)

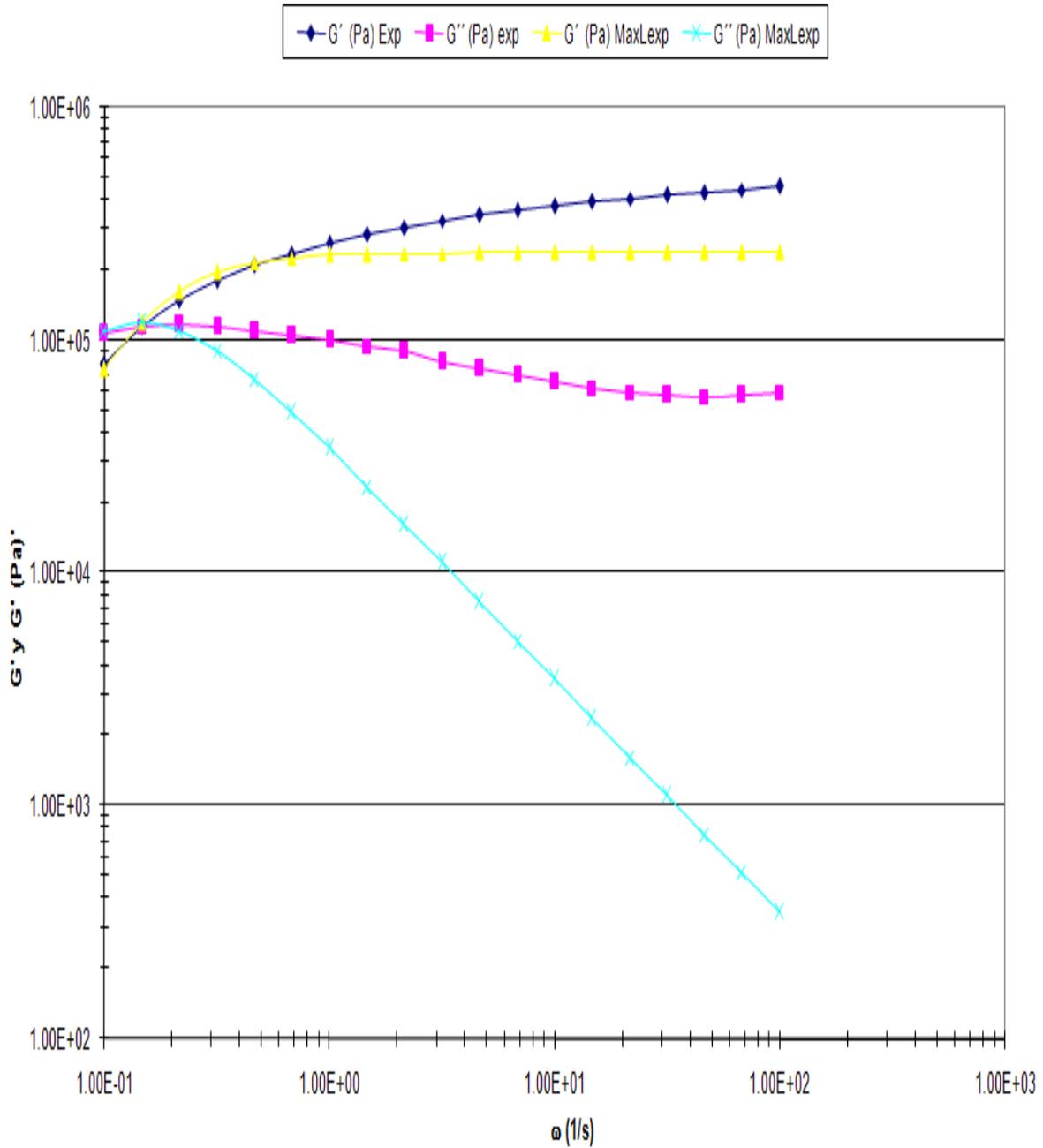


Figura 5.36 Comparación de G' y G'' experimentales y Maxwell con λ_{exp} y G_o a -5°C

En esta figura se observa que los valores de G' y G'' obtenidos con el modelo de Maxwell empleando λ_{exp} y $G_{oajustado}$ comparados con G' y G'' experimentales sólo son adecuados en los primeros puntos (frecuencias bajas)

De la misma forma, de la gráfica experimental de G' y G'' en función de ω se obtienen los datos indicados a continuación, que permiten **calcular un valor de λ y de G_0** :

$$\lambda_{\text{calculada}} = \frac{b_1}{b_2} = \mathbf{4.24E+00 \text{ (1/s)}}$$

$$\omega_{\text{Ccalculada}} = \frac{1}{\lambda_{\text{calculada}}} = \mathbf{0.2360 \text{ (Pa)}}$$

$$G_{\text{calculado}} = \frac{b_1}{\lambda^2} = \mathbf{4.04E+04 \text{ (Pa)}}$$

$$\eta_{\text{calculada}} = G_0 * \lambda = \mathbf{1.71E+05 \text{ (Pa s)}}$$

Al graficar los diferentes valores calculados con el modelo de Maxwell (empleando $\lambda_{\text{calculada}}$ y G_{ajustado}) en función de ω se obtiene la siguiente figura comparativa con los datos experimentales.

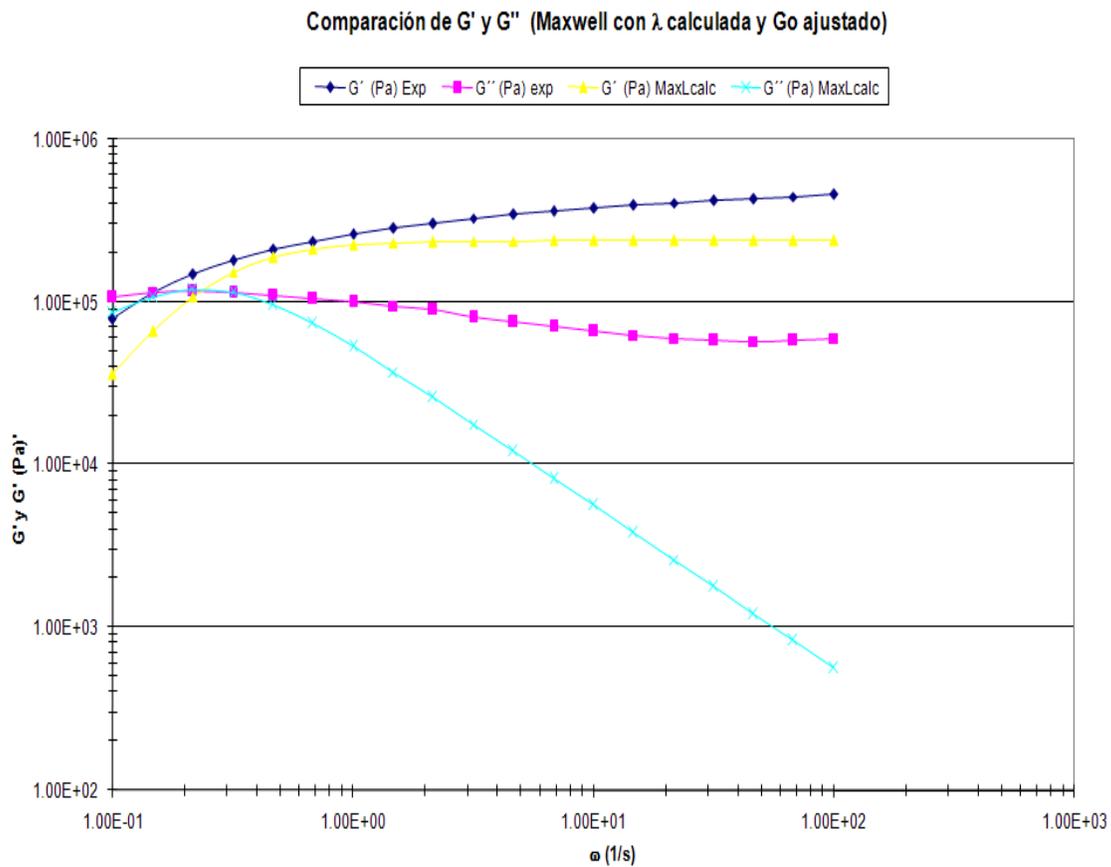


Figura 5.37 Comparación de G' y G'' experimentales y Maxwell con λ_{calc} y G_0 a -5°C

En esta figura se observa que los valores de G' y G'' obtenidos con el modelo de Maxwell empleando λ_{calc} y G_{ajustado} comparados con G' y G'' experimentales sólo son cercanos en los primeros puntos (frecuencias bajas) y dan una mejor tendencia, que los obtenidos con λ_{exp} (ver Figura 5.36).

5.2 Modelado con Maxwell Generalizado y las λ experimentales y calculadas

El trabajo continúa con la aplicación del modelo de **Maxwell Generalizado** a cada grupo de datos, para cada temperatura.

Al igual que en el punto 5.1, se aplica el modelo considerando dos grupos de datos, uno con los valores de λ_{exp} y otro con los valores de $\lambda_{\text{calculada}}$.

Apoyados en los datos de las figuras 4.4 a 4.11, se obtienen los valores que corresponden a ambas situaciones, información que se muestra en las siguientes tablas.

TABLA 3. Datos con Maxwell generalizado y λ experimental

T(°C)	ω_{cexp} (1/s)	λ_{exp} (s)	G_0 (Pa)	η_0 (Pa s)
-5	0.1470	6.8027	2.38E+05	1.62E+06
10	0.8250	1.2121	2.35E+05	2.85E+05
25	3.3000	0.3030	4.14E+05	3.25E+05
40	10.5000	0.0952	5.54E+05	5.28E+04
55	29.1600	0.0343	5.79E+05	1.99E+04
70	64.7000	0.0155	3.85E+05	5.71E+03
90	150.0000	0.0067	1.94E+05	1.29E+03
110	350.0000	0.0029	8.64E+05	2.47E+03

TABLA 4. Datos con Maxwell generalizado y λ calculada

T(°C)	ω_{calc} (1/s)	λ_{calc} (s)	G_0 (Pa)	η_0 (Pa s)
-5	0.2360	4.2368	4.04E+04	1.71E+05
10	0.7780	1.2853	2.09E+05	2.69E+05
25	2.5904	0.3860	2.57E+05	9.90E+04
40	6.7624	0.1479	2.34E+05	3.43E+04
55	19.5857	0.0511	2.80E+05	1.38E+04
70	71.8091	0.0139	4.68E+05	6.30E+03
90	276.2559	0.0036	8.63E+05	2.73E+03
110	207.0022	0.0048	3.13E+05	1.49E+03

En el caso de los módulos de pérdida y almacenamiento, los valores se calcularon mediante

$$G''(T) = \frac{G_0(\omega*\lambda)}{1+(\omega^2*\lambda^2)} + \dots \quad \text{y} \quad G'(T) = \frac{G_0(\omega^2*\lambda^2)}{1+(\omega^2*\lambda^2)} + \dots \quad \text{respectivamente.}$$

Al graficar los diferentes valores calculados con el modelo de Maxwell Generalizado (empleando λ_{exp} , λ_{calc} y G_0) en función de ω , se obtiene la siguiente figura comparativa con los datos experimentales.

Comparación de G' y G'' a -5°C

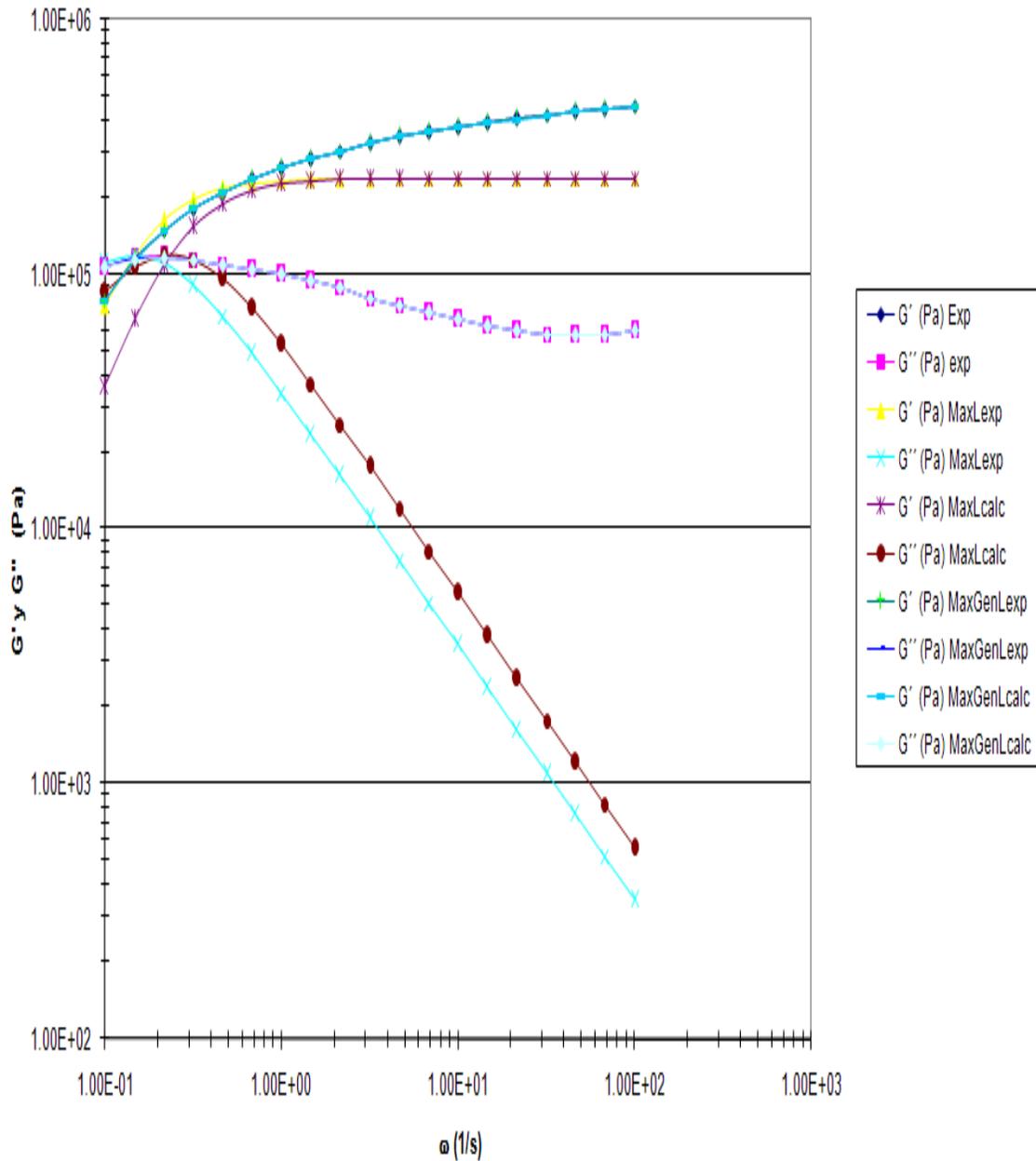


Figura 5.38 Comparación de G' y G'' a -5°C con Maxwell y Maxwell Generalizado

En esta figura a -5°C se observa que los valores obtenidos con el modelo de Maxwell generalizado empleando λ experimental y calculada y G_0 ajustado muestran una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

El ajuste con el modelo de Maxwell Generalizado tanto con las $\lambda_{\text{experimentales}}$ como con las λ calculadas permitió observar una distribución de las diferentes aportaciones y se tiene la siguiente tabla para diferentes corridas experimentales.

Para el primer ajuste de datos se consideran contribuciones de los valores de λ_{exp} a 10 °C, 25 °C y 40 °C en G'' y 10 °C y 25 °C en G'

Ajuste de G'' a -5° C

Tabla 5. Distribución de diferentes contribuciones de elementos, en el modelado de G'' con Maxwell Generalizado y λ experimental.

-5 °C	10 °C	25 °C	40 °C
0.97			
0.97			
1	0.1		
1	0.3		
1	0.4		
1	0.48		
1	0.568		
1	0.707		
1	0.935		
1	1	0.06	
1	1	0.142	
1	1	0.232	
1	1	0.355	
1	1	0.535	
1	1	0.8	
1	1	1	0.05
1	1	1	0.193
1	1	1	0.406
1	1	1	0.766

Se observa en esta tabla que el ajuste se cubre en cuatro zonas:

1. A baja frecuencia, con la contribución de G_0 y λ característica a esa temperatura, el ajuste se obtiene adecuadamente (como Maxwell).
2. De frecuencia baja a media el ajuste se logra con G_0 y λ característica a esa temperatura y con la contribución de G_0 y λ característica a temperatura de 10 °C.
3. De frecuencia media a alta, el ajuste se logra con la contribución de G_0 y λ característica a esa temperatura y con la contribución de G_0 y λ característica a temperaturas de 10 °C y 25 °C.
4. Finalmente a frecuencias altas el ajuste se logra con la contribución de G_0 y λ característica a cuatro temperaturas, -5 °C, 10 °C, 25 °C y 40 °C.

Ajuste de G' a -5°C

Tabla 6. Distribución de diferentes contribuciones de elementos, en el modelado de G' con Maxwell Generalizado y λ experimental

-5 °C	10 °C	25 °C
1	1	1
0.97		
0.92		
0.92		
0.97		
1	0.16	
1	0.25	
1	0.31	
1	0.37	
1	0.44	
1	0.51	
1	0.575	
1	0.64	
1	0.7	
1	0.76	
1	0.812	
1	0.864	
1	0.915	
1	0.965	

En el caso de G' , el ajuste se logró con tres zonas

1. La contribución de G_0 y λ característica a esa temperatura y a 10°C y 25°C para la frecuencia más baja.
2. A frecuencias bajas únicamente se requirió de G_0 y λ característica a esa temperatura.
3. Todo el restante rango de frecuencias se ajustó con G_0 y λ característica a esa temperatura y G_0 y λ característica a 10°C .

Al desarrollar el mismo procedimiento para los datos experimentales a diferentes temperaturas (de 10°C a 110°C), se generaron las siguientes figuras que permiten ver el ajuste con los modelos de Maxwell y Maxwell Generalizado.

Comparación de G' y G'' a 10 °C

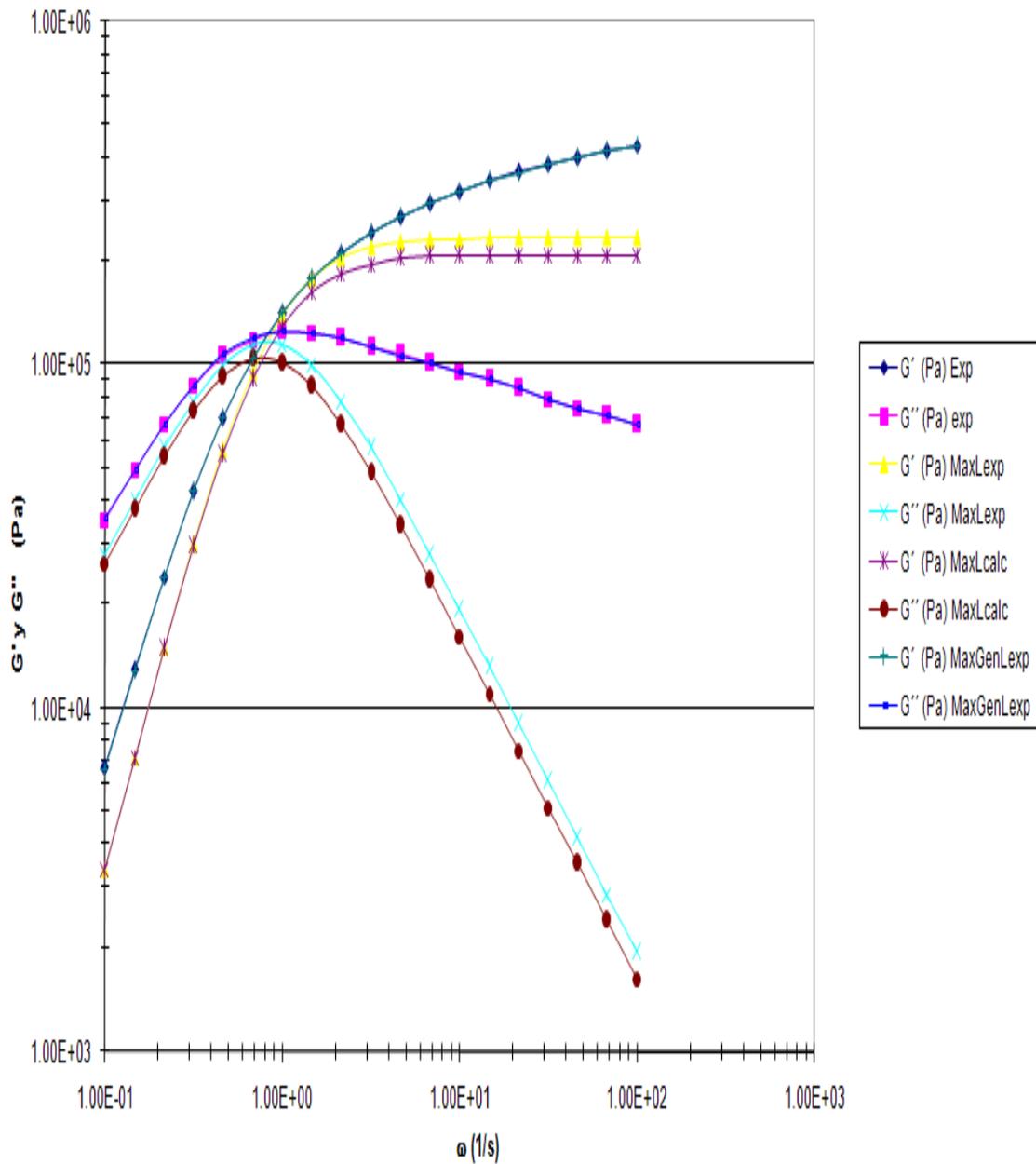


Figura 5.39 Comparación de G' y G'' a 10 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado

En esta figura a 10 °C se observa que los valores obtenidos con el modelo de Maxwell generalizado con λ experimental y G_0 muestran una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

Comparación de G' y G'' a 25 °C

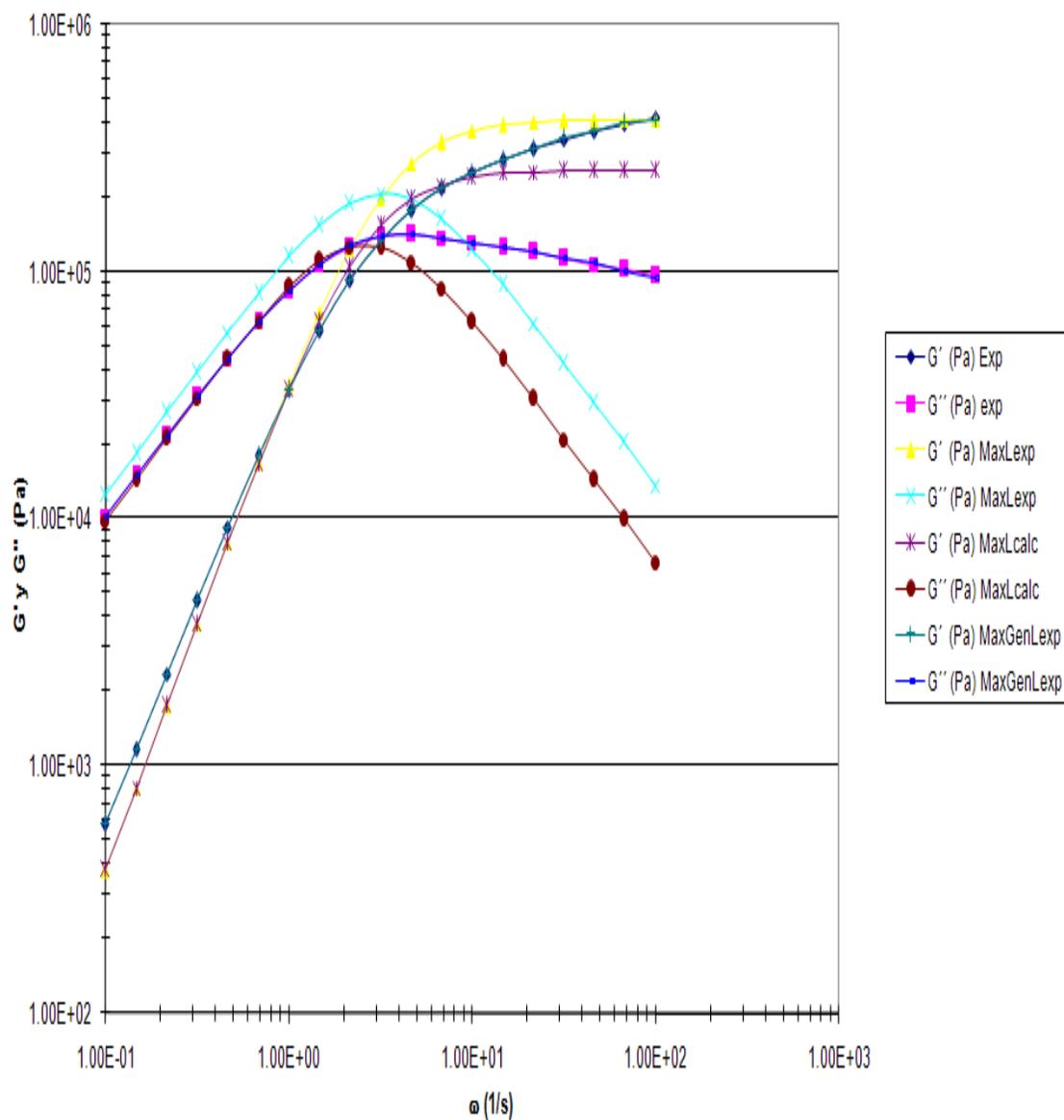


Figura 5.40 Comparación de G' y G'' a 25 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado

En esta figura a 25 °C se observa que los valores obtenidos con el modelo de Maxwell generalizado con λ experimental y G_0 muestran una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

Comparación de G' y G'' a 40 °C

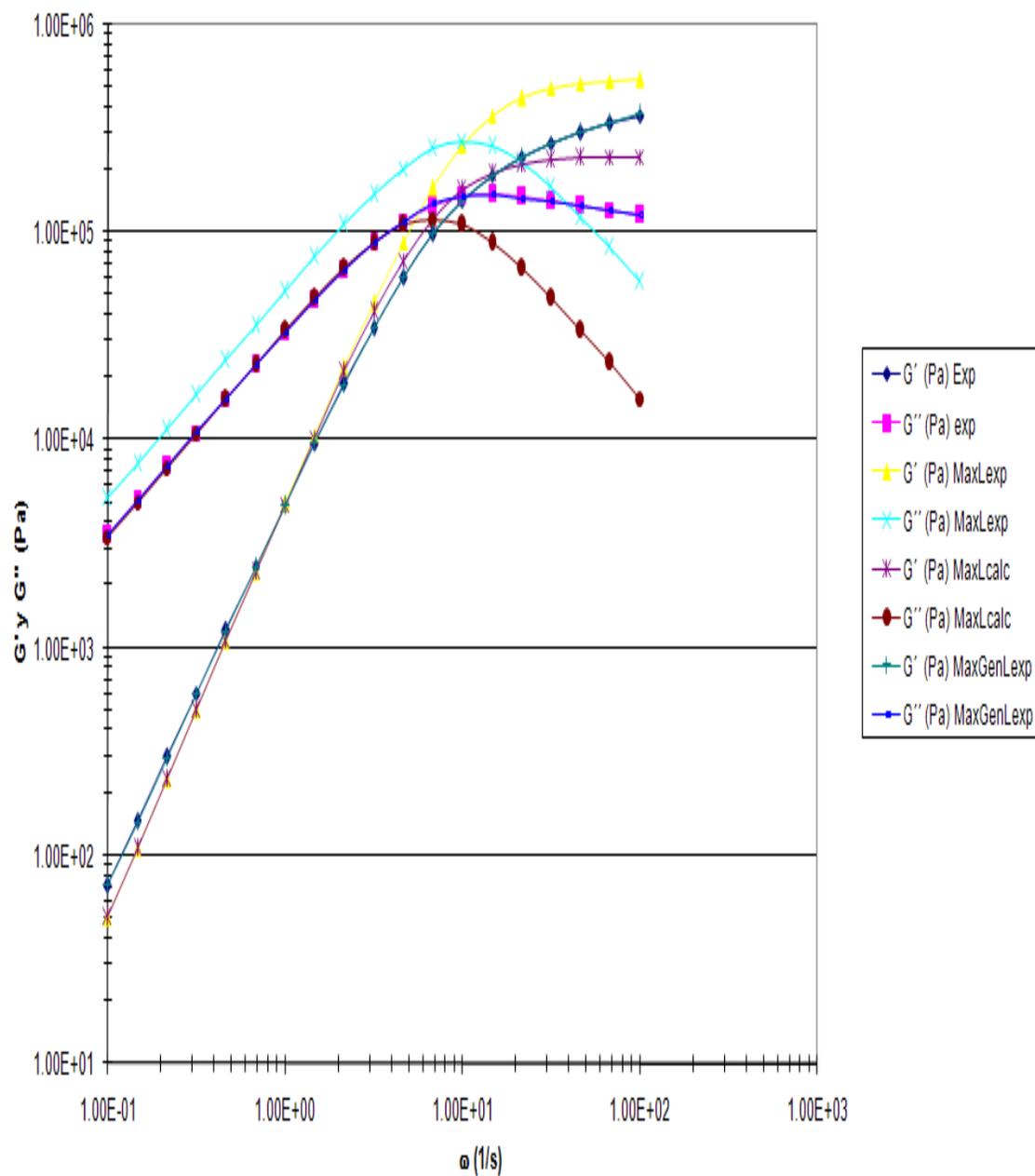


Figura 5.41 Comparación de G' y G'' a 40 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado

En esta figura a 40 °C se observa que los valores obtenidos con el modelo de Maxwell generalizado con λ experimental y G_0 muestran una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

Comparación de G' y G'' a 55 °C

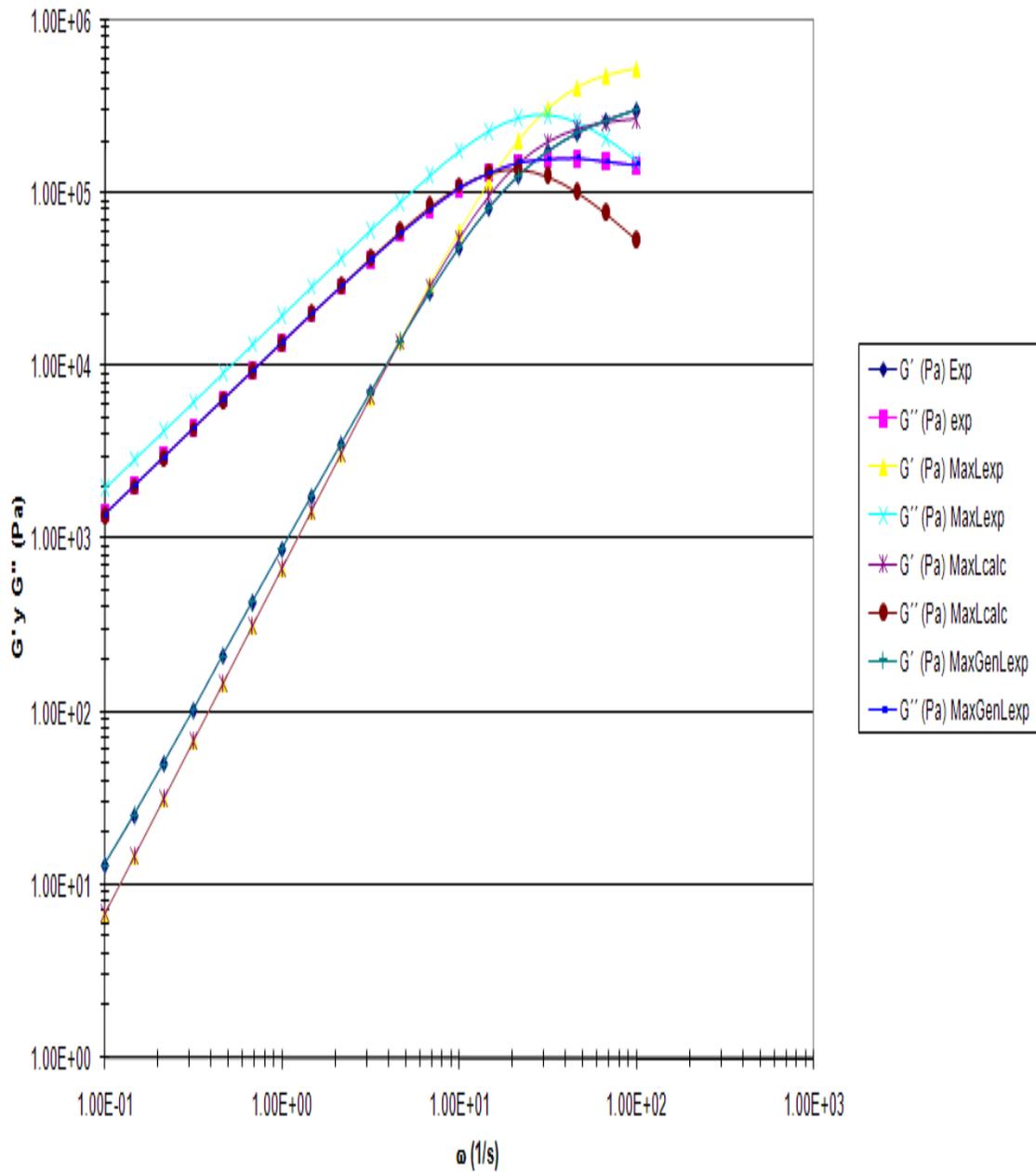


Figura 5.42 Comparación de G' y G'' a 55 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado

En esta figura a 55 °C se observa que los valores obtenidos con el modelo de Maxwell generalizado con λ experimental y G_0 muestran una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

Comparación de G' y G'' a 70 °C

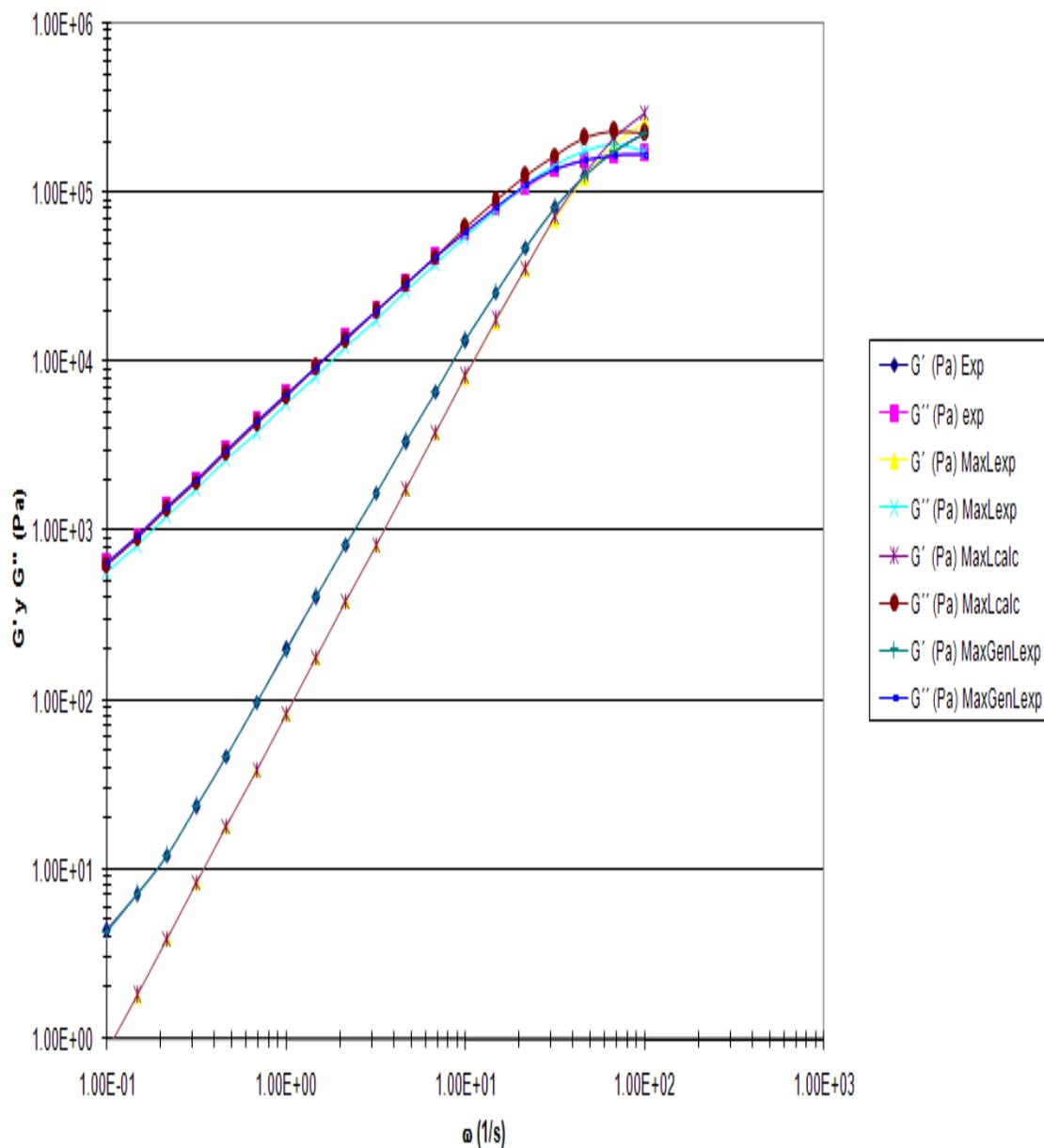


Figura 5.43 Comparación de G' y G'' a 70 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado

En esta figura a 70 °C se observa que los valores obtenidos con el modelo de Maxwell generalizado con λ experimental y G_0 muestran una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

Comparación de G' y G'' a 90 °C

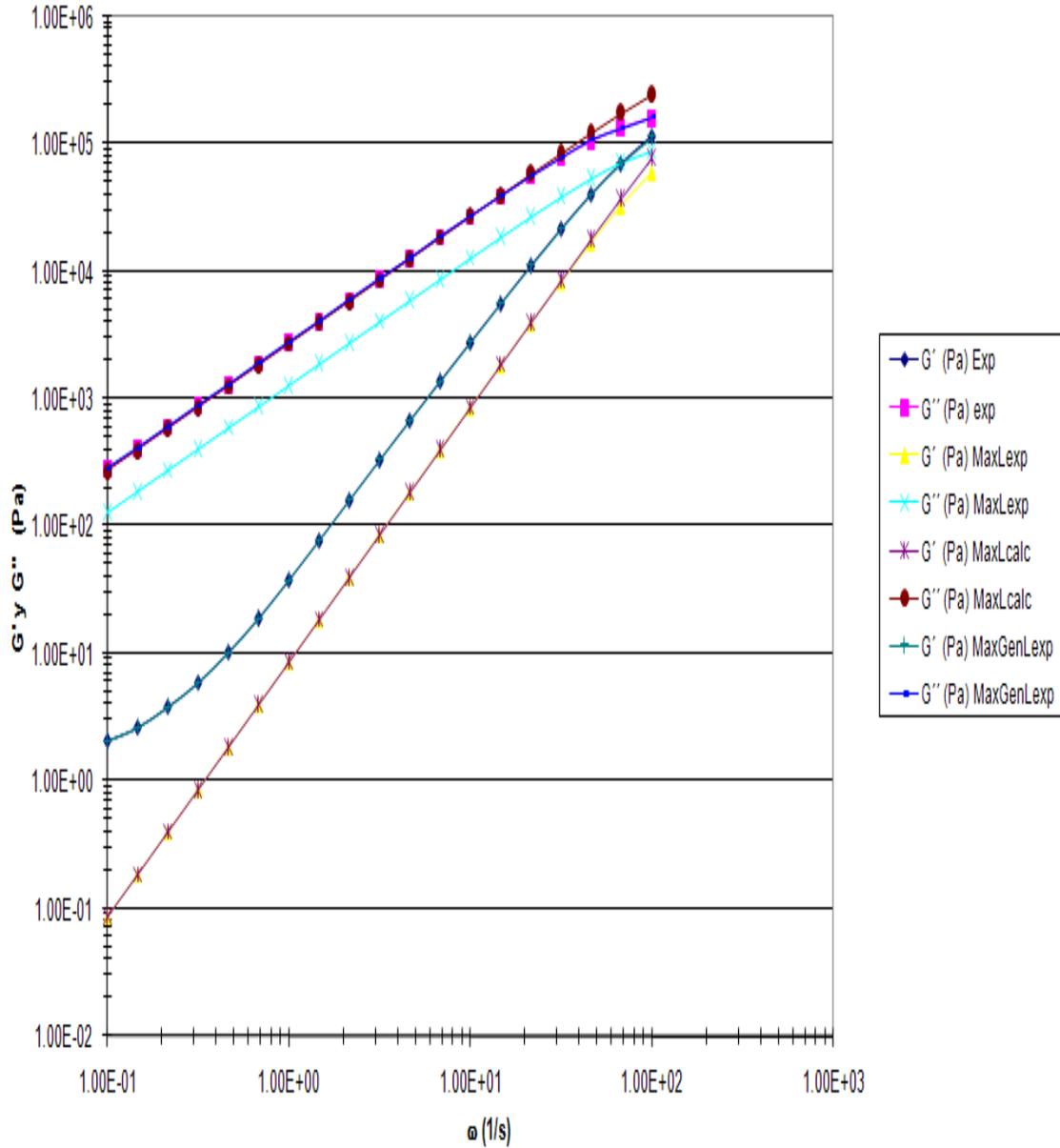


Figura 5.44 Comparación de G' y G'' a 90 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado

En esta figura a 90 °C se observa que los valores obtenidos con el modelo de Maxwell generalizado con λ experimental y G_0 muestran una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

Comparación de G' y G'' a 110 °C

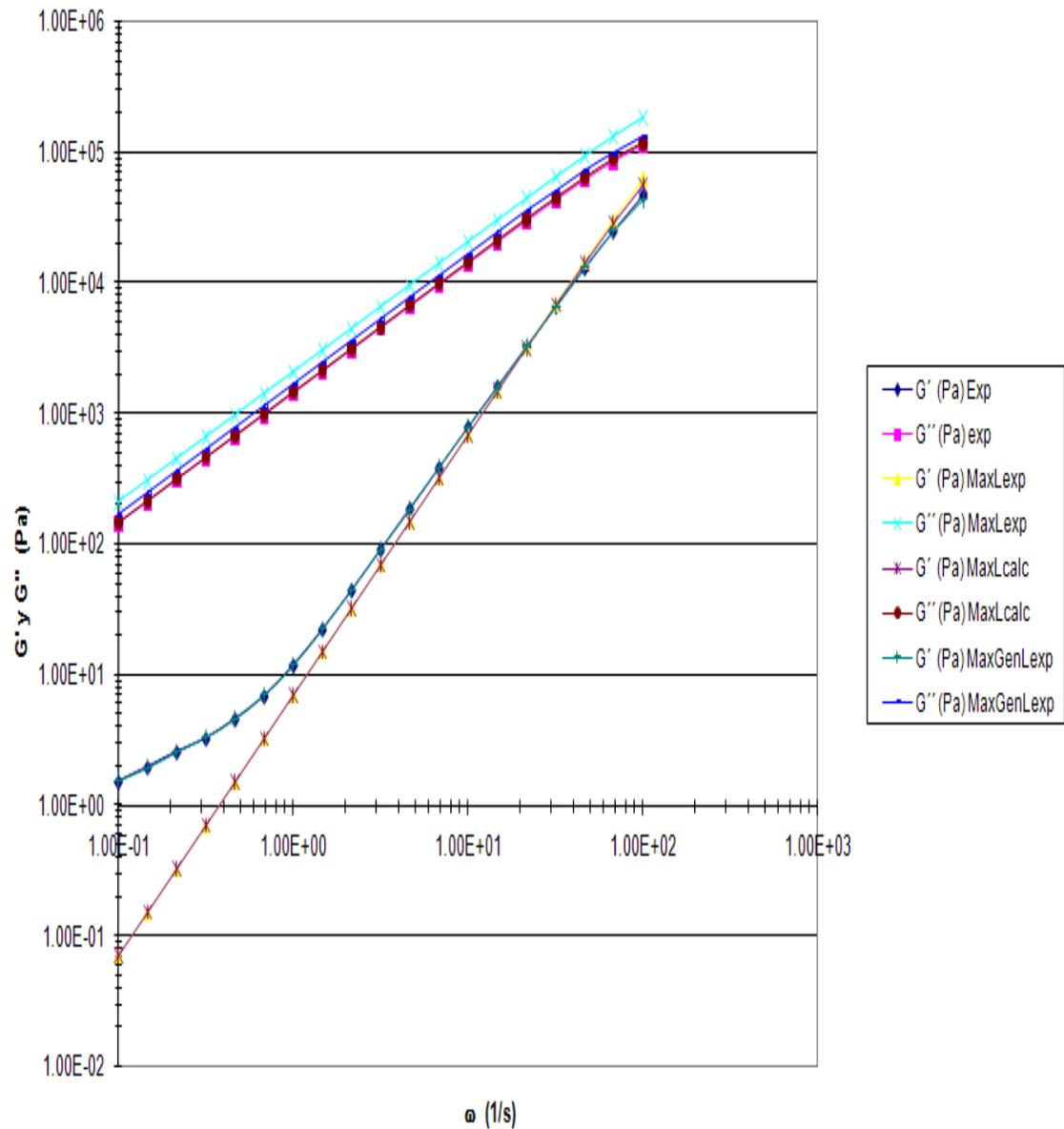


Figura 5.45 Comparación de G' y G'' a 110 °C con Maxwell y Maxwell Generalizado

En esta figura a 110 °C se observa que los valores obtenidos con el modelo de Maxwell generalizado con λ experimental y G_0 muestran una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

5.3 Construcción y comparación de la curva maestra experimental, con las obtenidas con los diferentes modelos de Maxwell

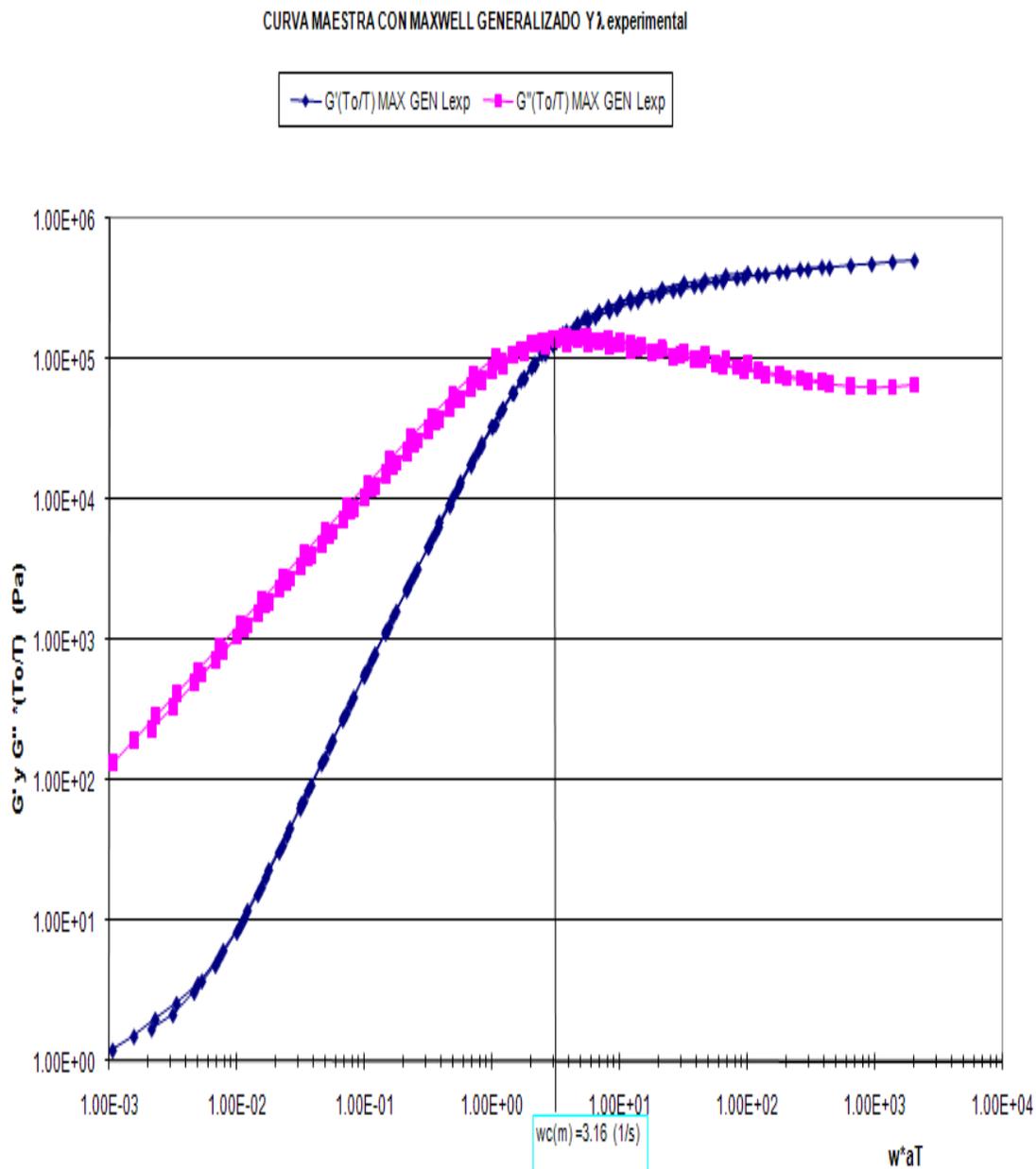


Figura 5.46 Curva maestra con Maxwell Generalizado y λ experimental

Esta figura se generó con las λ experimentales, obtenidas en el intervalo de temperaturas de -5 °C a 110 °C, con el modelo de Maxwell Generalizado. Se muestra el cruce, cuyo valor es $\omega_c(m) = 3.16$ (1/s), que coincide con el de la figura 4.26

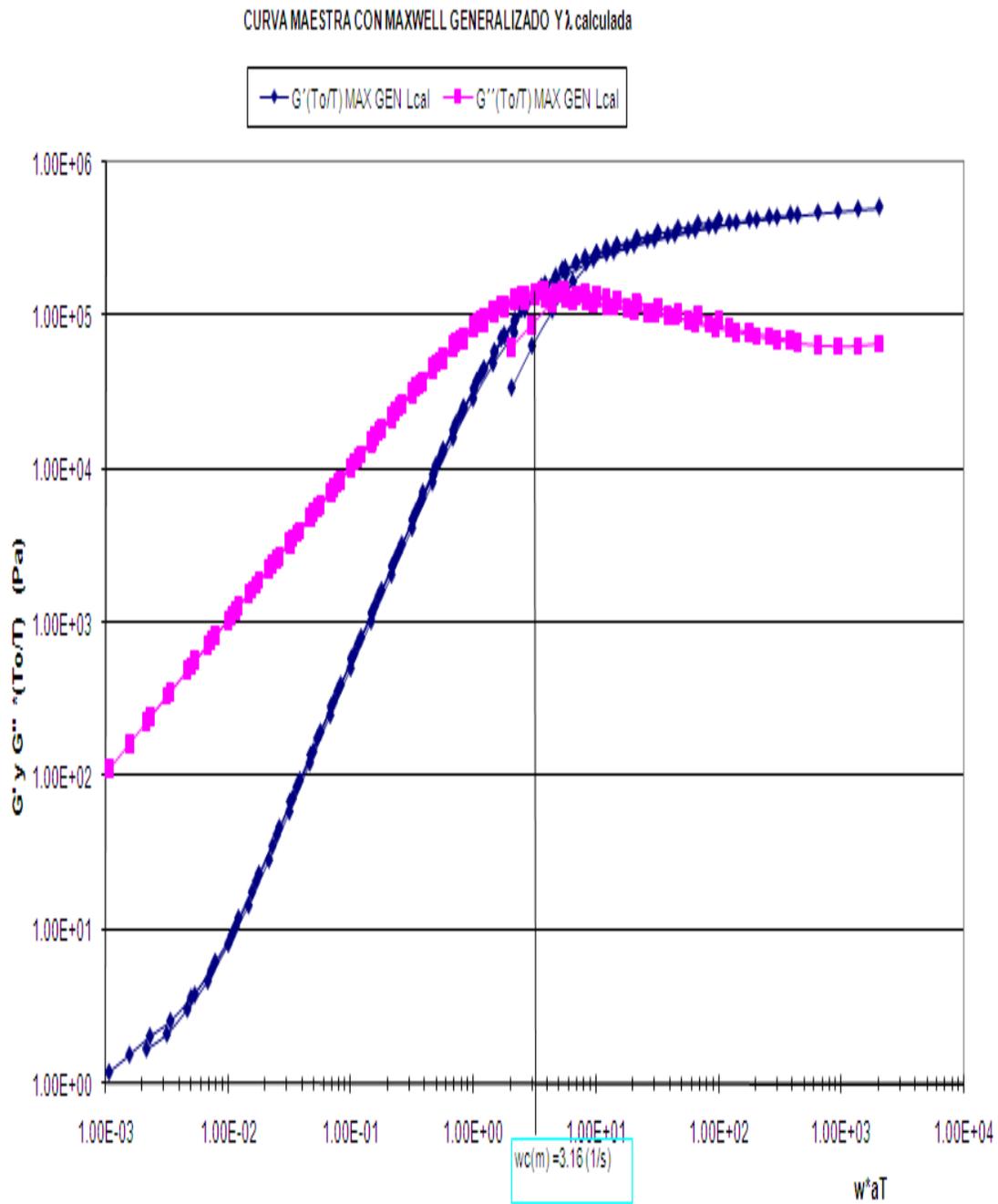


Figura 5.47 Curva maestra con Maxwell Generalizado y λ calculada

Esta figura se generó con las λ calculadas, obtenidas en el intervalo de temperaturas de -5 °C a 110 °C, con el modelo de Maxwell Generalizado. Se muestra el cruce, cuyo valor es $\omega_c(m) = 3.16 \text{ (1/s)}$, que coincide con el de la figura 4.26

CURVA MAESTRA PARA G' Y G'' Maxwell con λ experimental

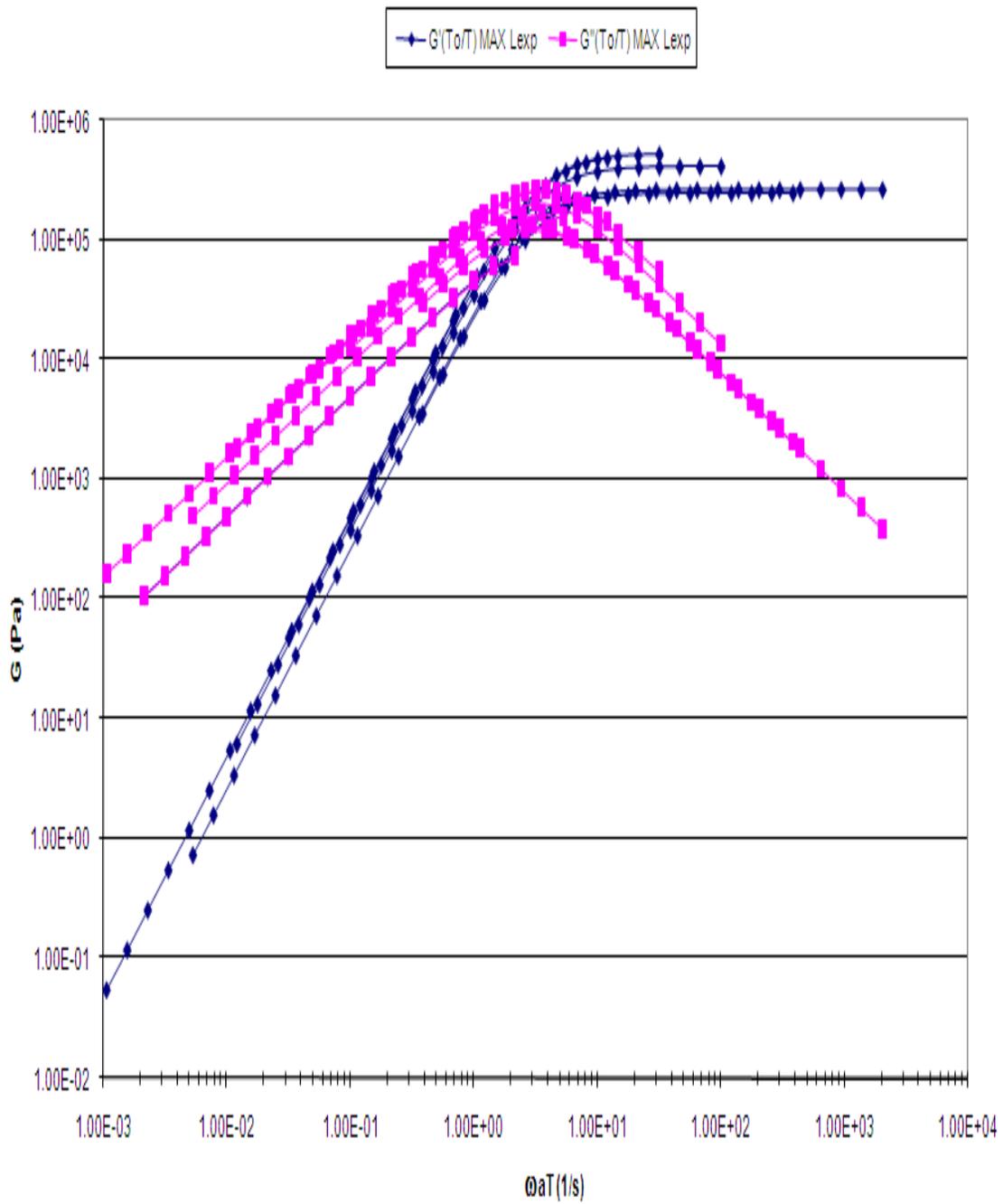


Figura 5.48 Curva maestra con Maxwell y λ experimental

Esta figura se generó con las λ experimentales, obtenidas en el intervalo de temperaturas de -5 °C a 110 °C, con el modelo de Maxwell.

CURVA MAESTRA PARA G' Y G'' Maxwell con λ calculada

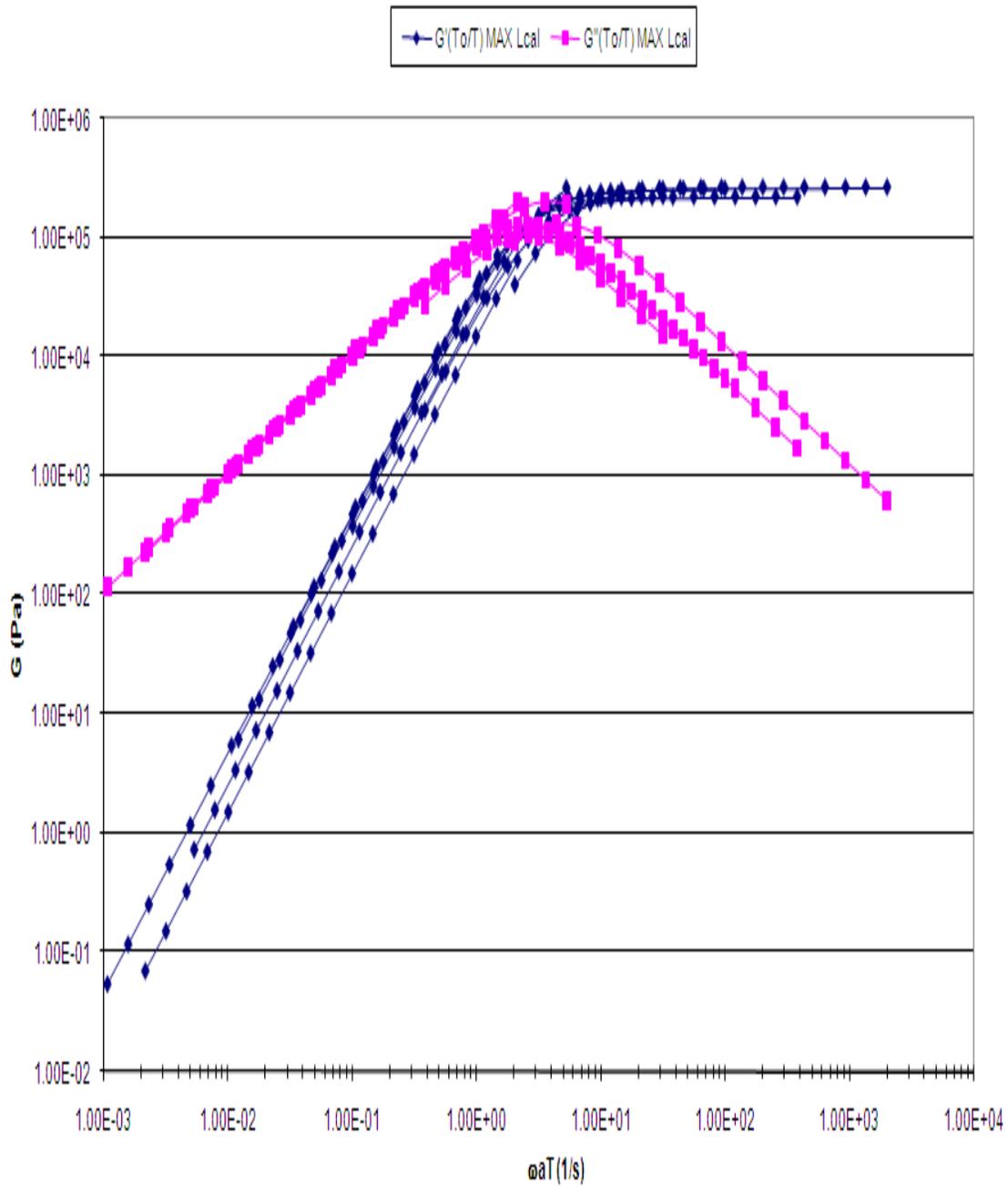


Figura 5.49 Curva maestra con Maxwell y λ calculada

Esta figura se generó con las λ calculadas, obtenidas en el intervalo de temperaturas de -5 °C a 110 °C, con el modelo de Maxwell.

CURVA MAESTRA G' Y G'' EXPERIMENTAL Y MAXWELL GENERALIZADO CON λ experimental

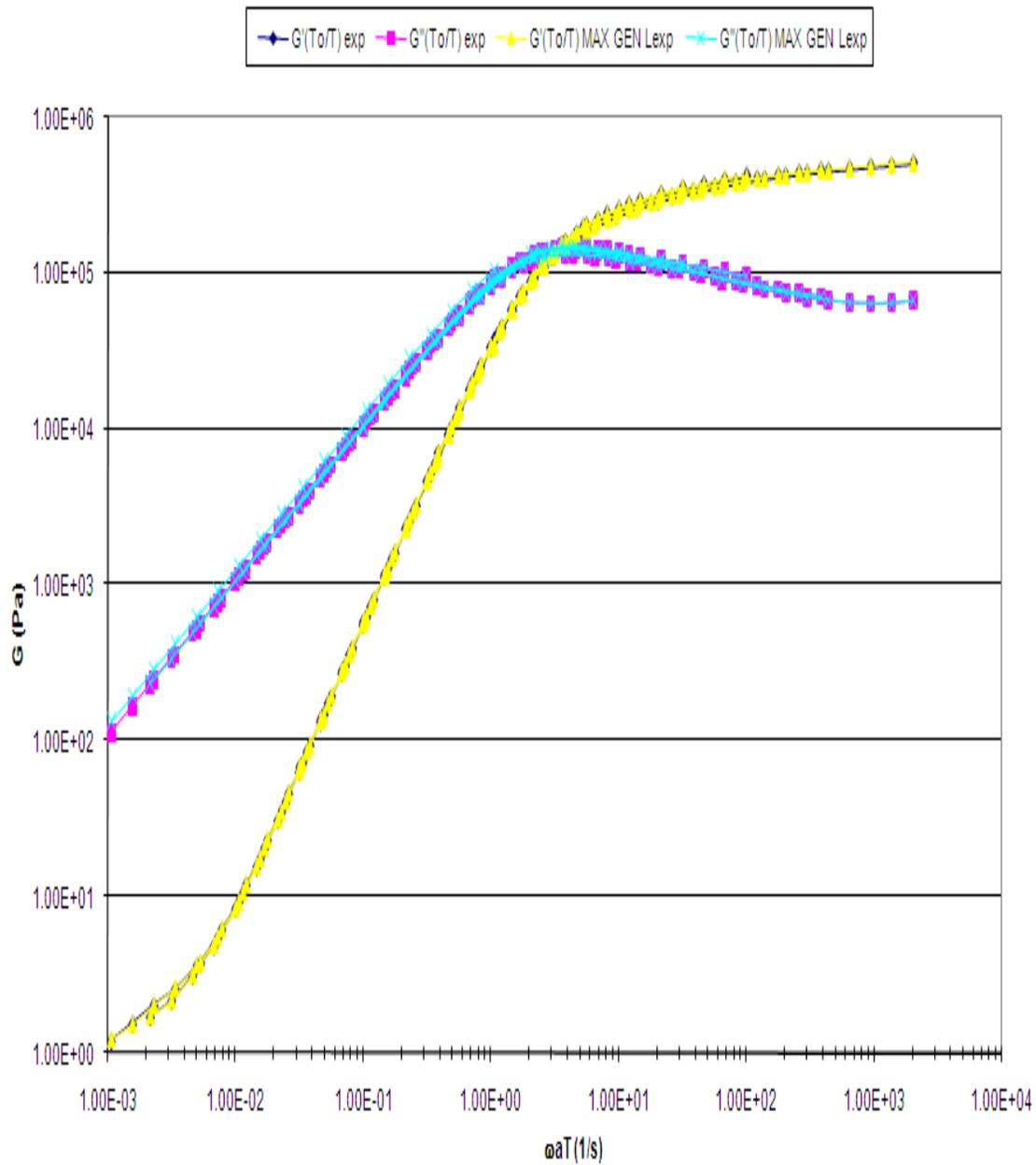


Figura 5.50 Curvas maestras, experimental y con el modelo de Maxwell Generalizado y λ experimental

En esta figura se tienen las curvas maestras obtenidas con los valores experimentales y con el modelo de Maxwell Generalizado con las λ experimentales.

CURVA MAESTRA G' Y G'' EXPERIMENTAL Y MAXWELL GENERALIZADO CON λ calculada

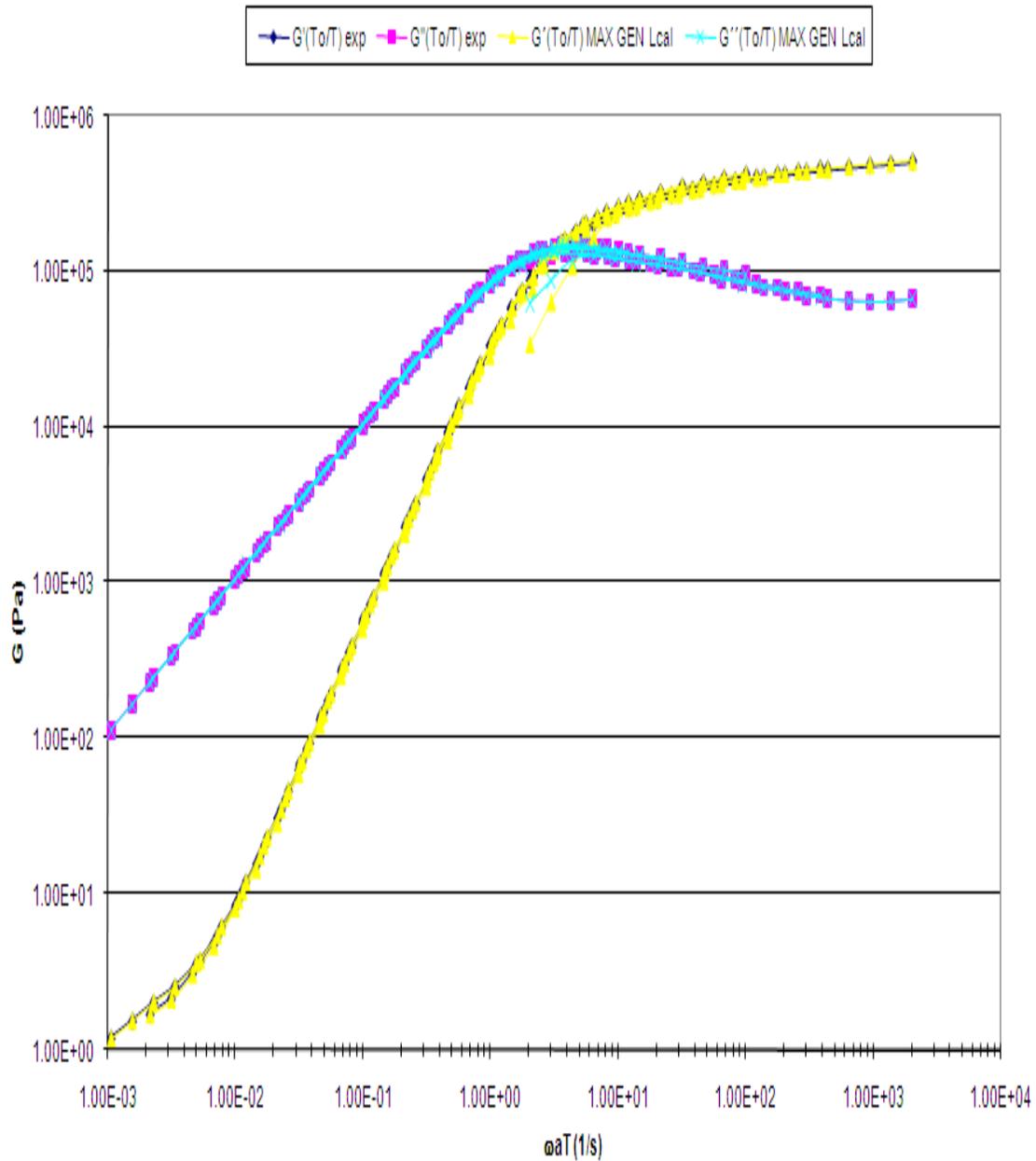


Figura 5.51 Curvas maestras, experimental y con el modelo de Maxwell Generalizado y λ calculada

En esta figura se tienen las curvas maestras obtenidas con los valores experimentales y con el modelo de Maxwell Generalizado con las λ calculadas.

CURVA MAESTRA G' Y G'' EXPERIMENTAL Y MAXWELL GENERALIZADO CON λ exp y λ calculada

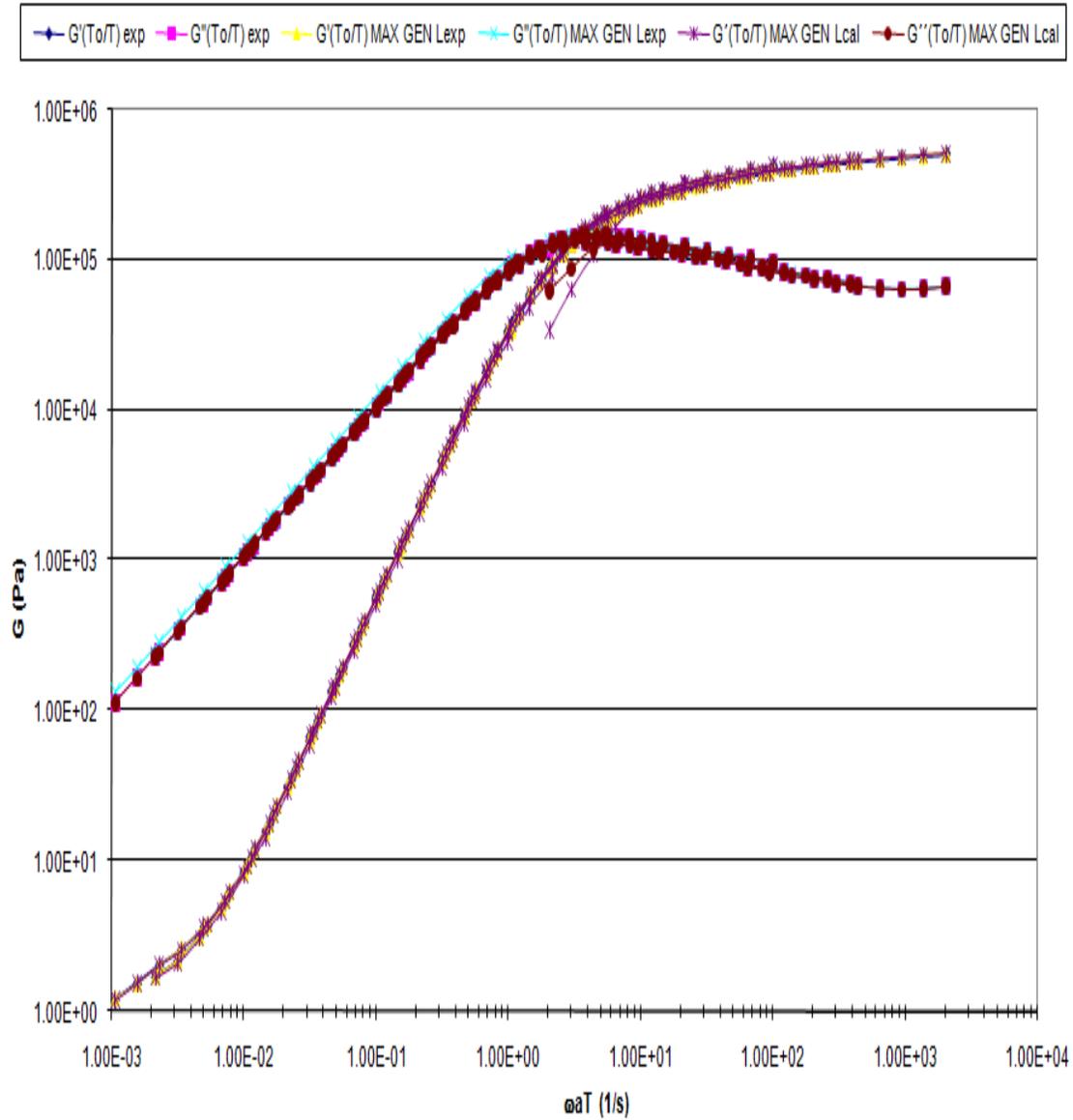


Figura 5.52 Curvas maestras, experimental y con el modelo de Maxwell Generalizado

En esta figura se tienen las curvas maestras obtenidas con los valores experimentales y con el modelo de Maxwell Generalizado con las λ calculadas y las λ experimentales.

5.4 Construcción con el modelo de caja con distribución de tiempos de relajamiento para cada temperatura

Con este modelo se emplearon las siguientes expresiones para desarrollar los cálculos de G' y G'' respectivamente:

$$G'(\omega) = \frac{G_0}{2} \ln(1 + \omega^2 \lambda_0^2) \quad G''(\omega) = G_0 \arctan(\omega \lambda_0)$$

y se generaron las siguientes figuras.

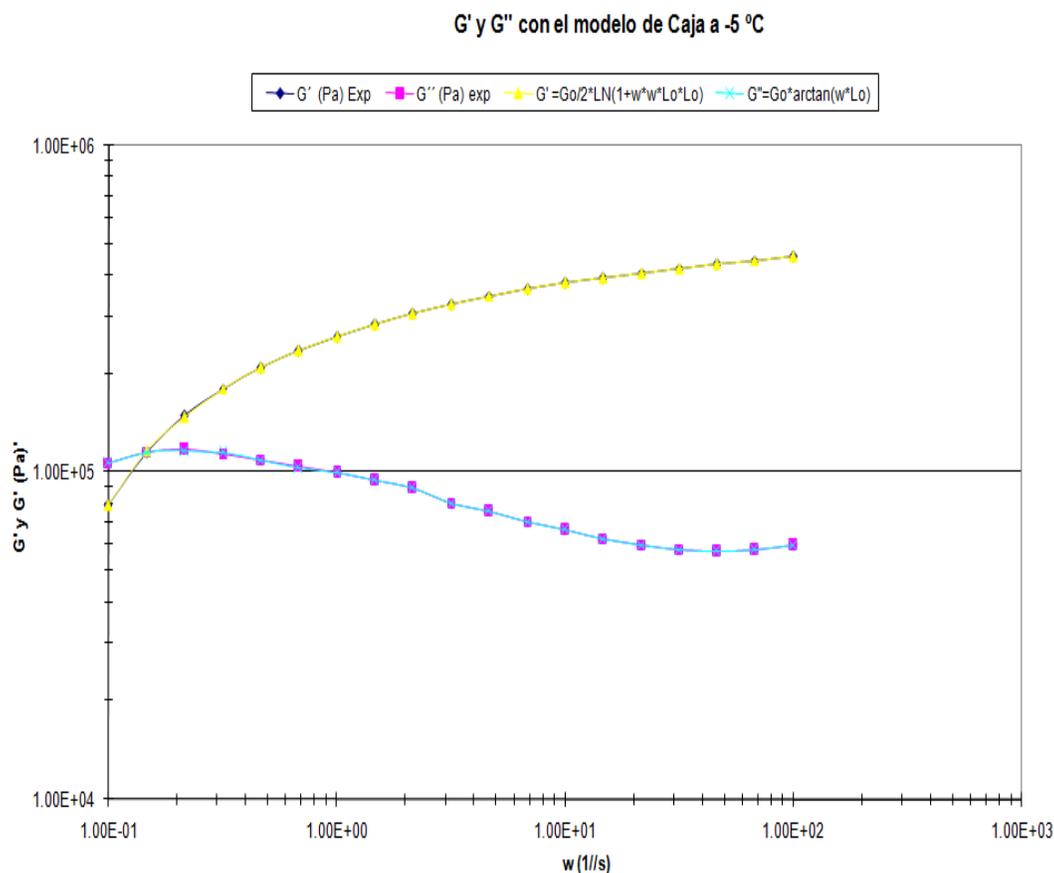


Figura 5.53 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a -5 °C

En esta figura se observan las curvas de G' y G'' experimentales y con el modelo de caja a -5 °C con una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias

G' y G'' con el modelo de Caja a 10 °C

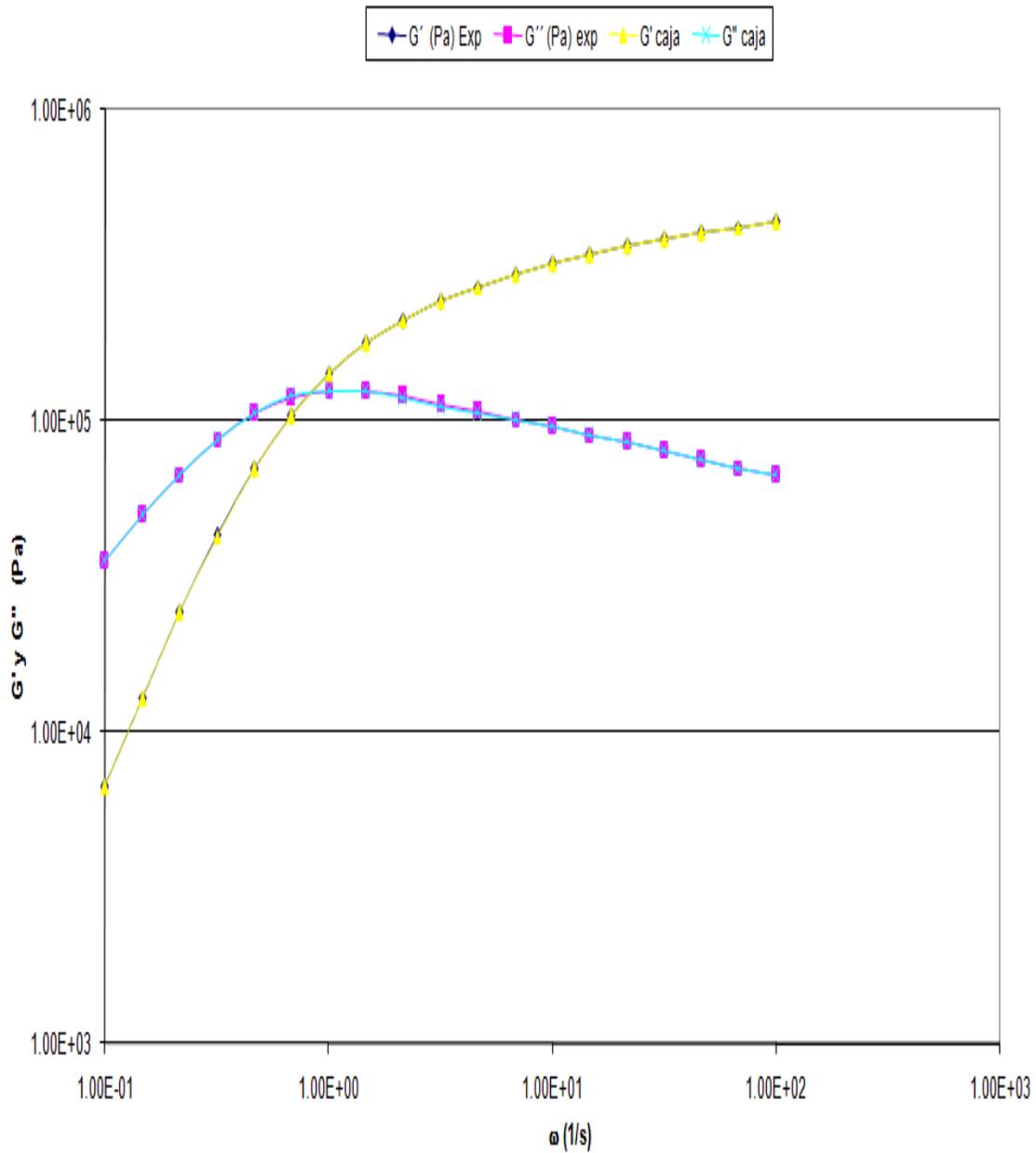


Figura 5.54 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 10 °C

En esta figura se observan las curvas de G' y G'' experimentales y con el modelo de caja a 10 °C con una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias

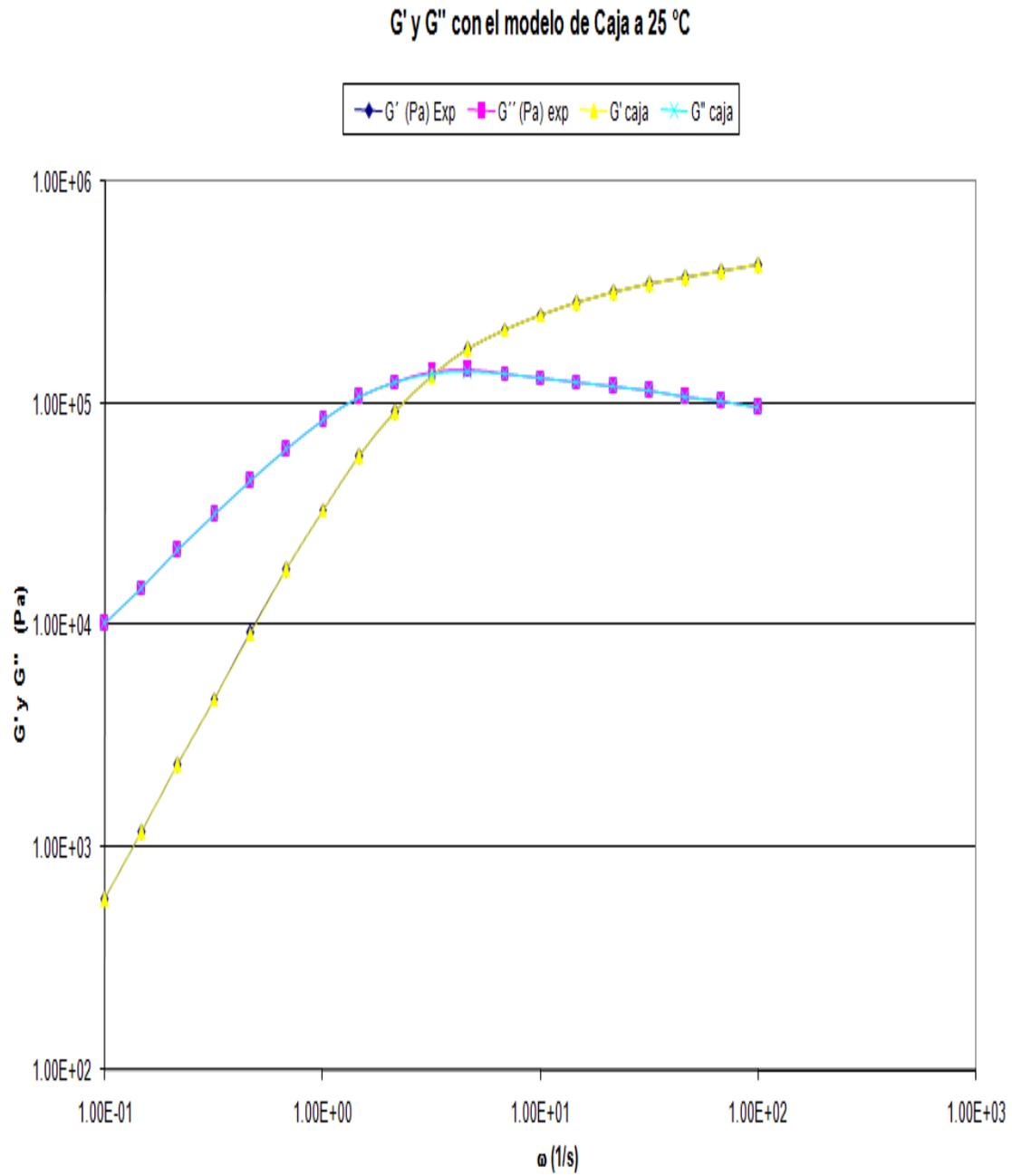


Figura 5.55 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 25 °C

En esta figura se observan las curvas de G' y G'' experimentales y con el modelo de caja a 25 °C con una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias

G' y G'' con el modelo de Caja a 40 °C

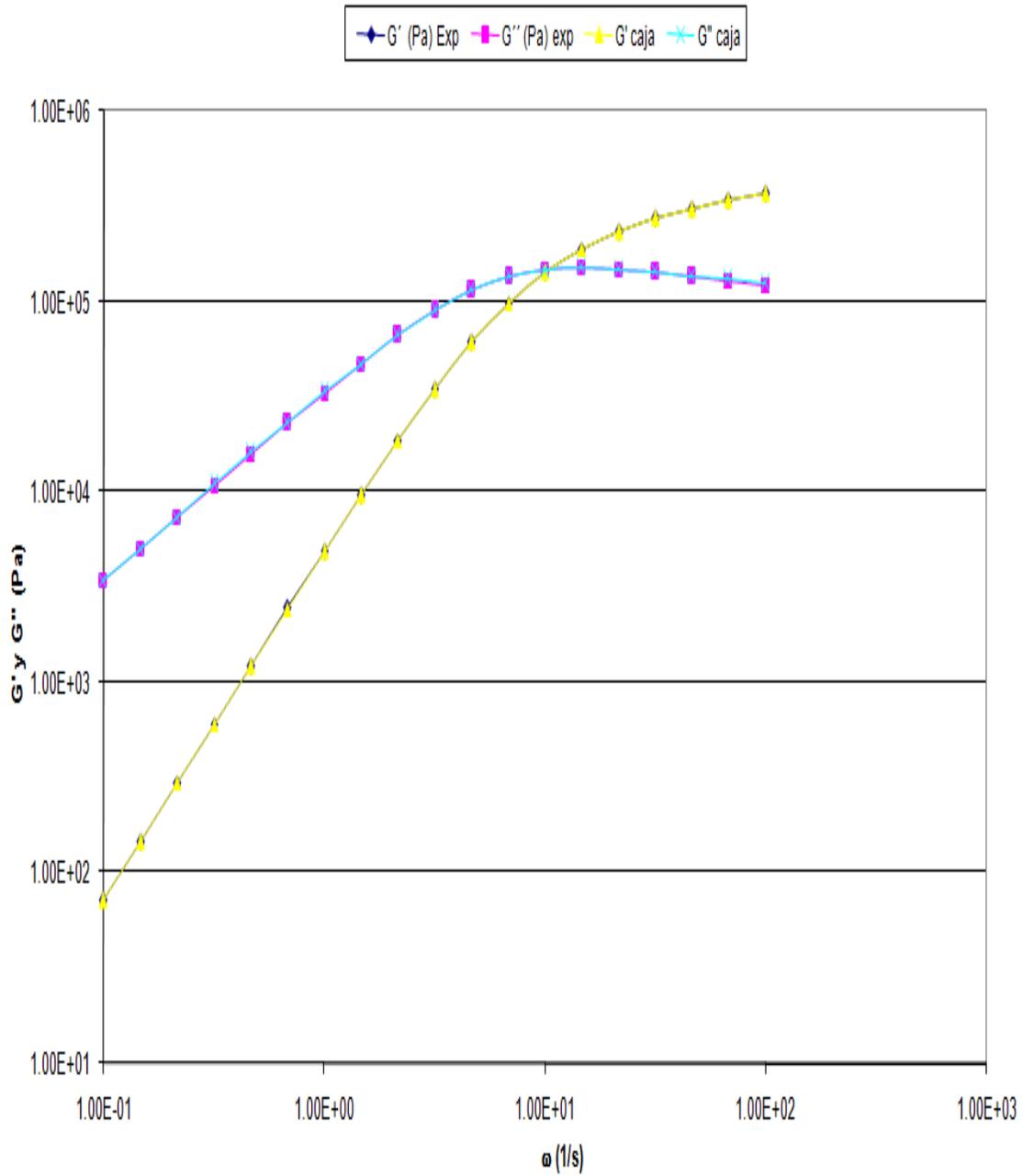


Figura 5.56 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 40 °C

En esta figura se observan las curvas de G' y G'' experimentales y con el modelo de caja a 40 °C con una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

G' y G'' con el modelo de Caja a 55 °C

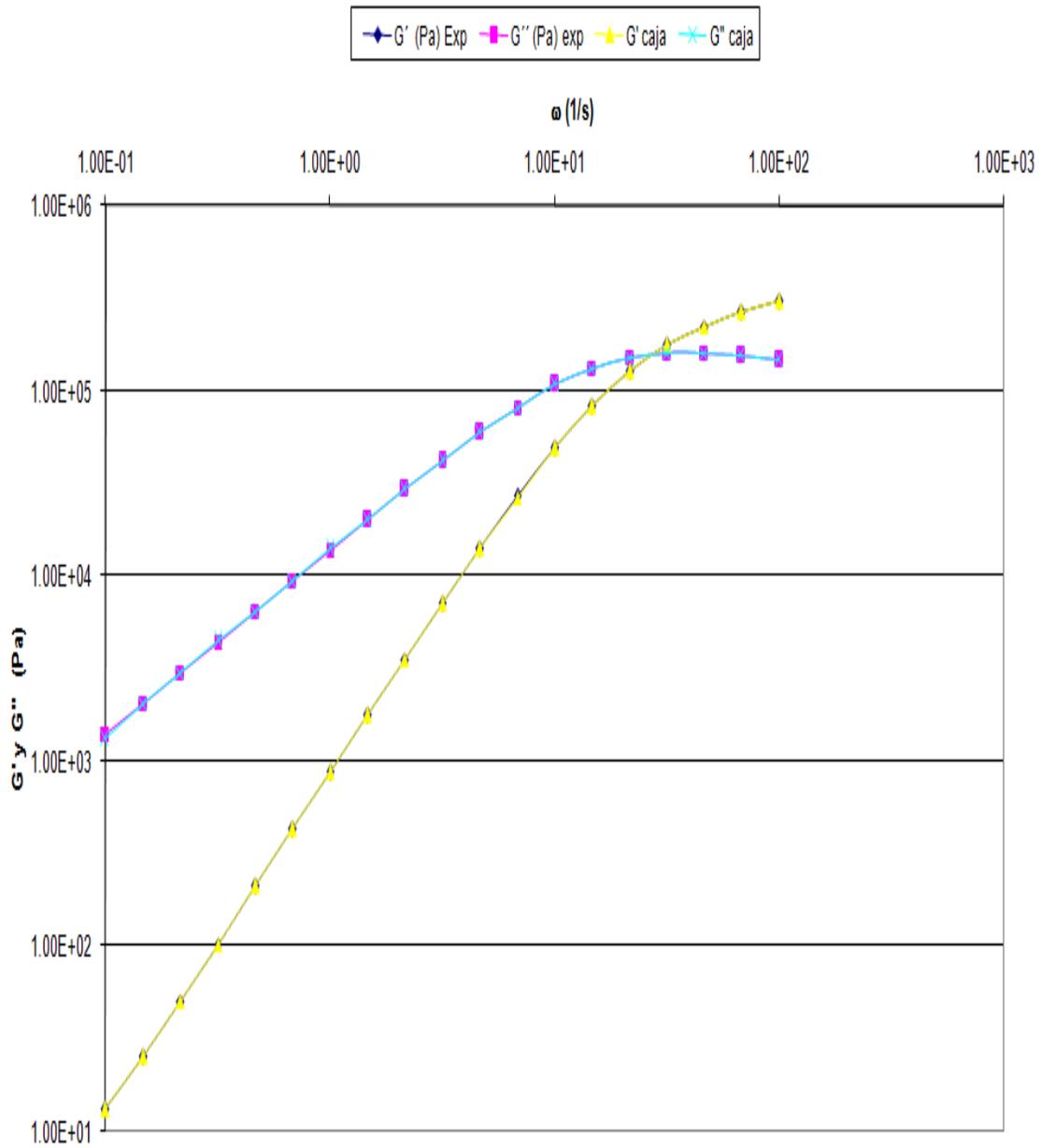


Figura 5.57 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 55 °C

En esta figura se observan las curvas de G' y G'' experimentales y con el modelo de caja a 55 °C con una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias

G' y G'' con el modelo de Caja a 70 °C

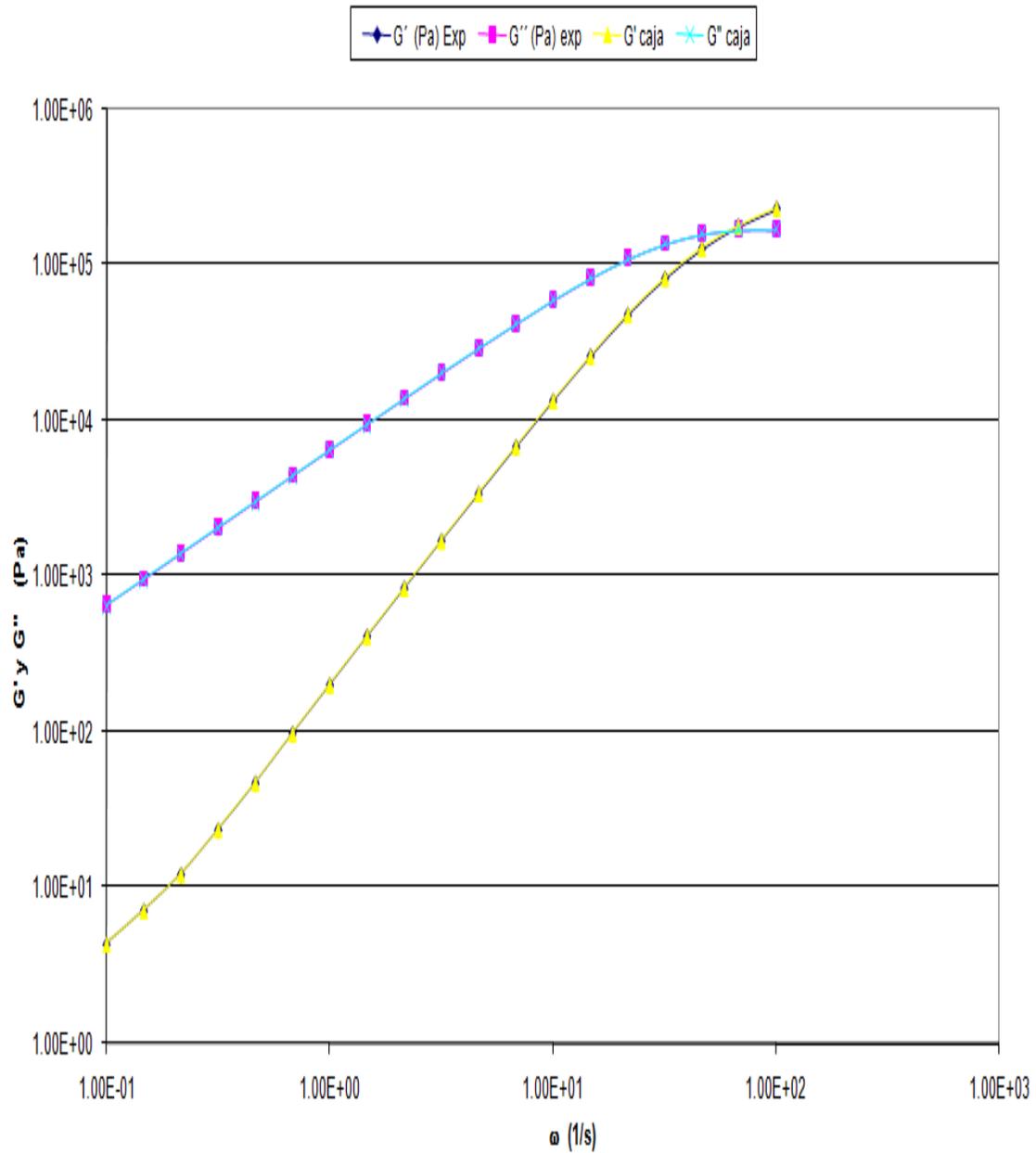


Figura 5.58 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 70 °C

En esta figura se observan las curvas de G' y G'' experimentales y con el modelo de caja a 70 °C con una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

G' y G'' con el modelo de Caja a 90 °C

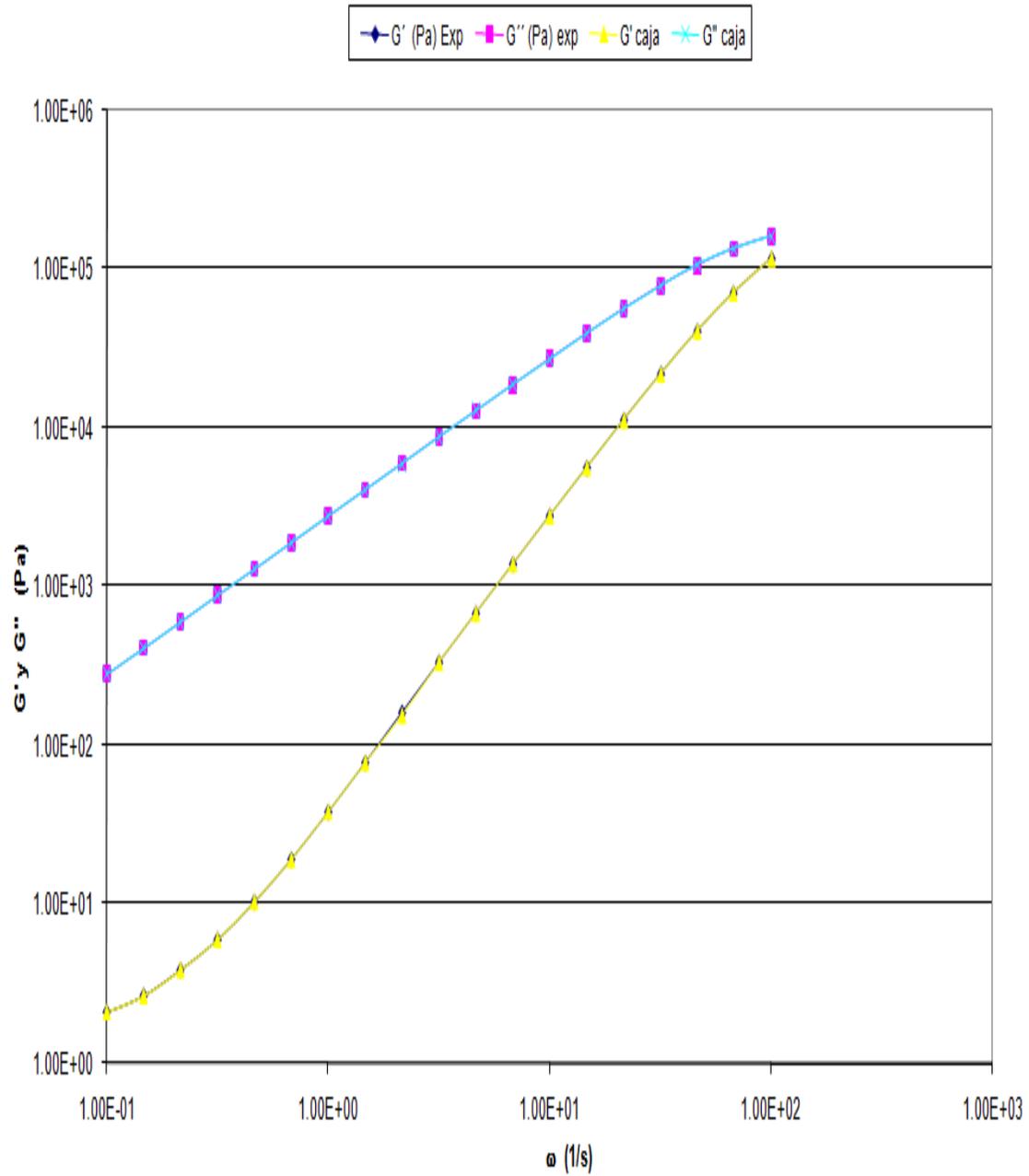


Figura 5.59 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 90 °C

En esta figura se observan las curvas de G' y G'' experimentales y con el modelo de caja a 90 °C con una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

G' y G'' con el modelo de Caja a 110 °C

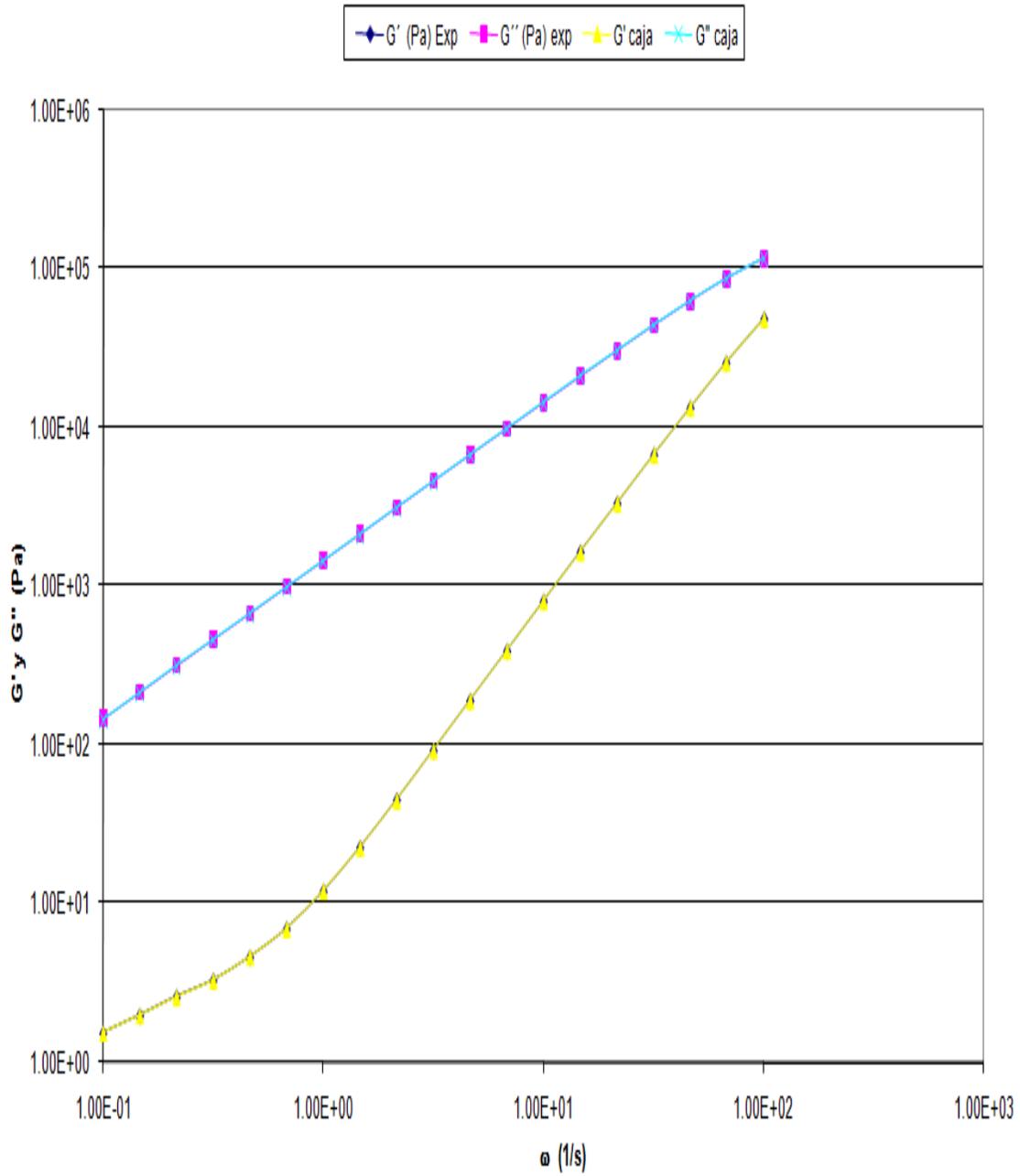


Figura 5.60 Comparación de G' y G'' con el modelo de Caja a 110 °C

En esta figura se observan las curvas de G' y G'' experimentales y con el modelo de caja a 110 °C con una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

5.5 Construcción y análisis comparativo de la curva maestra experimental, con las obtenidas con el modelo de distribución de tiempos de relajamiento en Caja

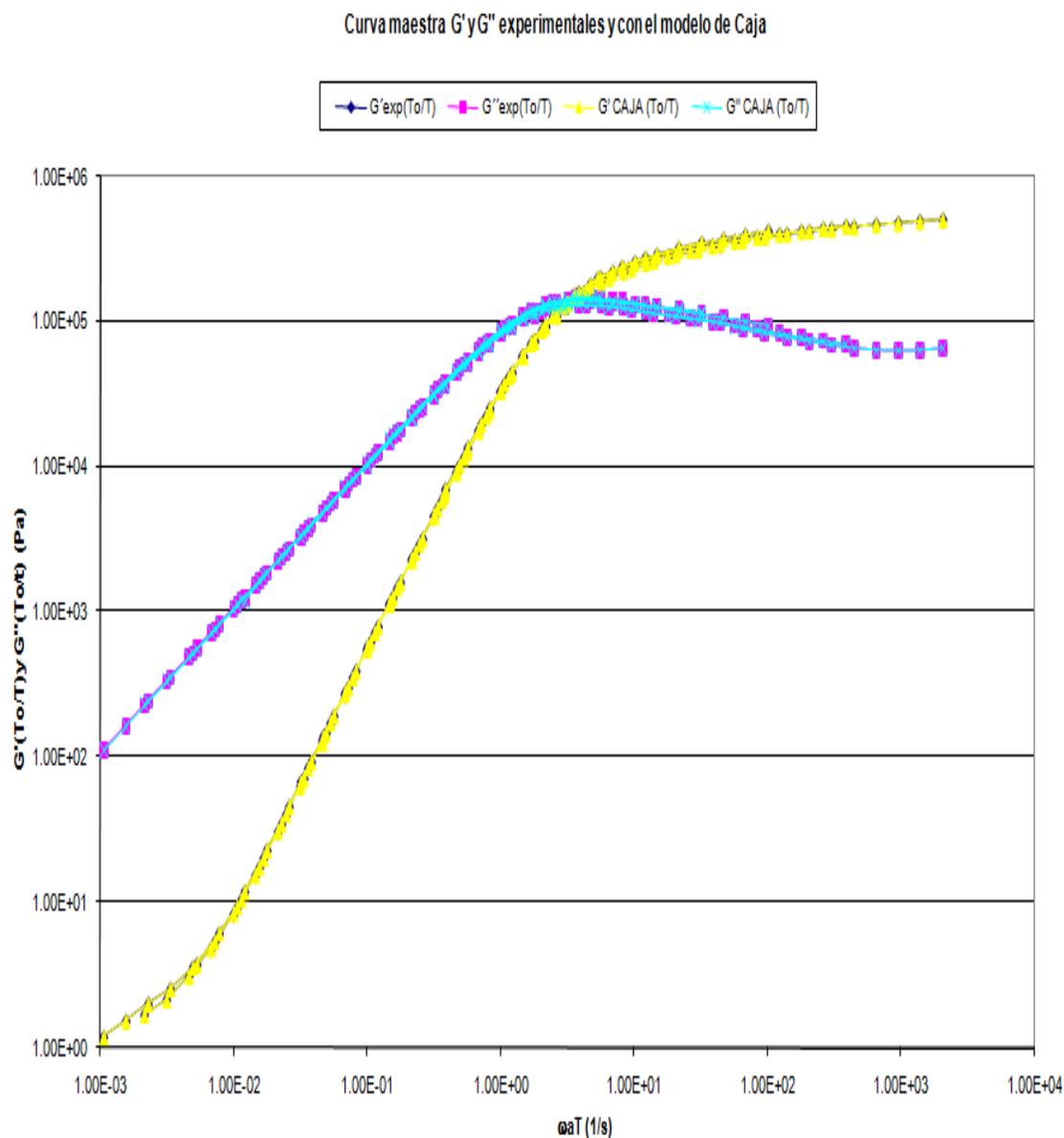


Figura 5.61 Curvas maestras, experimental y con el modelo de Caja

En esta figura se observan las curvas maestras de G' y G'' , experimental y con el modelo de caja con una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

5.6 Construcción de curvas maestras sin la necesidad de calcular el factor a_T

De acuerdo al objetivo y la hipótesis del presente trabajo, esta sección muestra cómo es posible obtener un valor λ_T alternativo al valor a_T , con el cual se desarrolla el modelamiento en forma adecuada para los datos experimentales proporcionados por el Grupo de Polímeros del Dr. Rafael Herrera.

Para generar la curva maestra en función de λ_T en lugar de a_T , se realiza la siguiente deducción:

a_T es adimensional y es un factor constante para cada temperatura.

Si se considera la gráfica 5.62 comparativa de λ_{exp} (\square) característica y de a_T (\diamond) en función de la temperatura absoluta (K), en la siguiente figura, se observa que las dos curvas son prácticamente paralelas, y difieren por un factor numérico. Cuando este factor numérico se aplica a cada valor de λ se obtienen valores de λ_T (\triangle), que pasan a ser el homólogo de a_T .

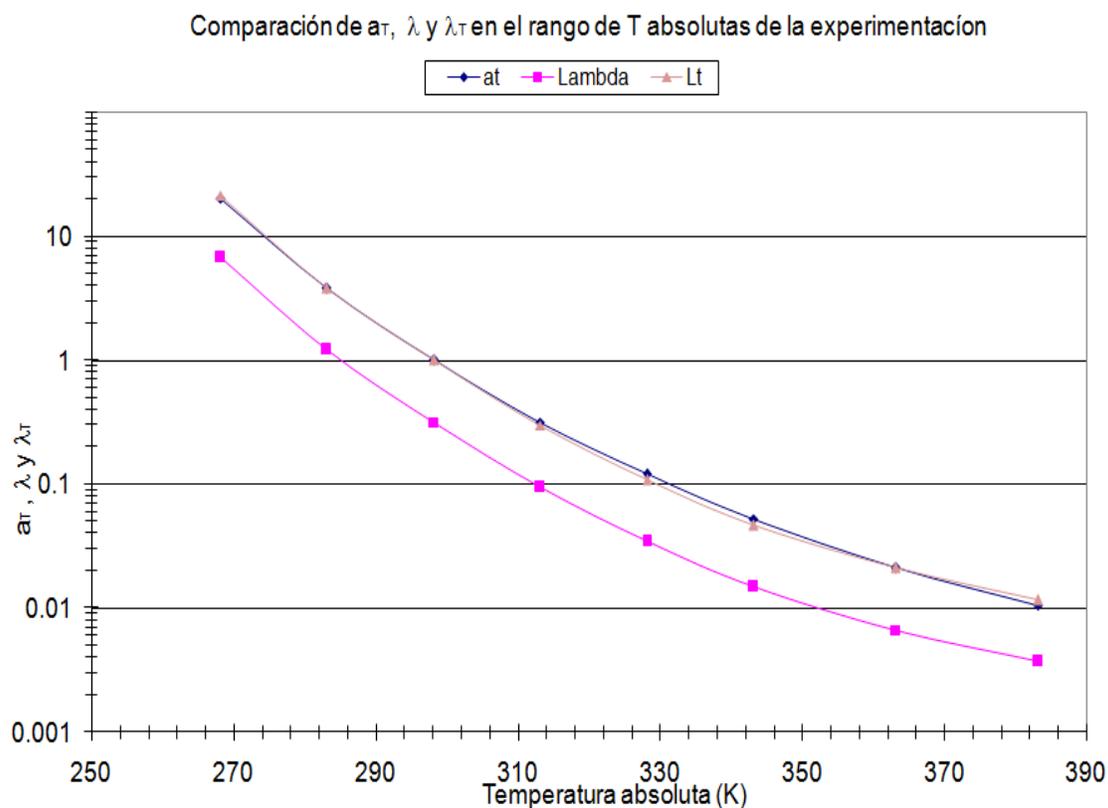


Figura 5.62 Comparación de a_T , λ y λ_T de acuerdo a las temperaturas empleadas en las mediciones reológicas

Así se genera la siguiente relación entre ambos esquemas: $a_T = k \lambda(T)$ donde k tiene dimensiones de inverso de tiempo

Del análisis de los datos experimentales se encontró que el factor de proporcionalidad corresponde a la frecuencia característica ω_c que se obtiene del cruce de las funciones G' y G'' en la temperatura de referencia, por lo que se puede definir un nuevo factor de corrimiento, λ_T .

$$\lambda_T = \omega_c (\text{temperatura de referencia}) * \lambda_{exp} \quad (\text{de cada temperatura})$$

Si se define un número de Weissenberg como $We = \omega_c * \lambda_{exp}$, entonces la λ_T es igual al We y el nuevo factor de corrimiento puede relacionarse con el nivel de viscoelasticidad que tiene el material en cada temperatura e interpretarse como un factor de tipo reológico, a diferencia del tratamiento térmico de a_T

En la figura anterior se observa la excelente correspondencia entre a_T (línea con rombos \blacklozenge) y λ_T (línea con triángulos \blacktriangle)

Nota: Este procedimiento permite obtener curvas maestras sin la necesidad de calcular el factor a_T

En la siguiente figura se muestran los resultados al aplicar ambos parámetros para generar las curvas maestras en el rango de temperaturas experimental

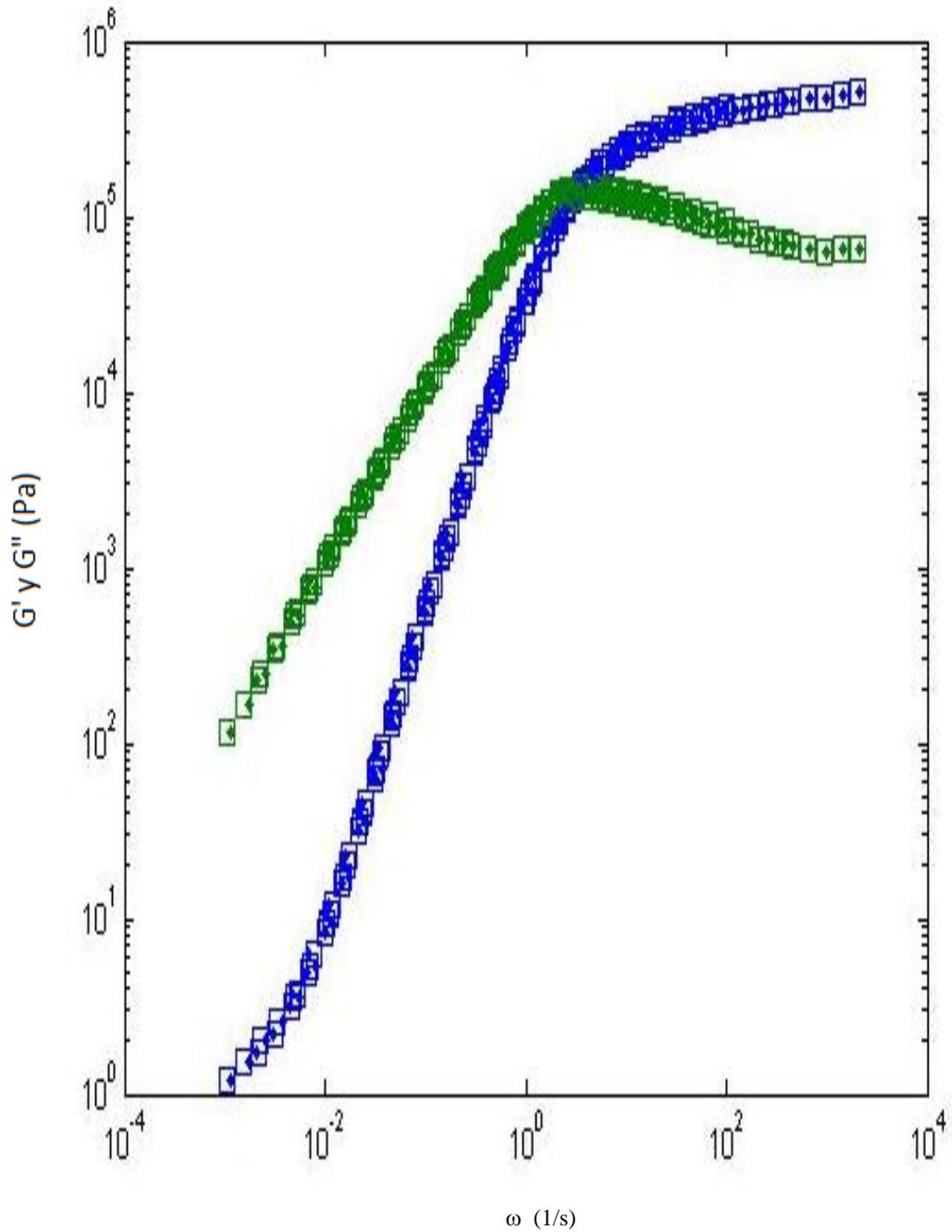


Figura 5.63. Comparación de la Curva Maestra para G' y G'' con \mathbf{a}_T (rombos♦) y λ_T (cuadros□).

Se observa en la comparación de la Curva Maestra para G' y G'' , construida en función de \mathbf{a}_T (rombos♦) y λ_T (cuadros□) una tendencia muy adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

En las figuras siguientes se da la comparación de los modelos (Experimental, Maxwell Generalizado y Caja) para generar las curvas maestras, todas con a_T y λ_T .

Comparación de Maxwell Generalizado con λ_{exp} , λ_{cal} y Caja con a_T

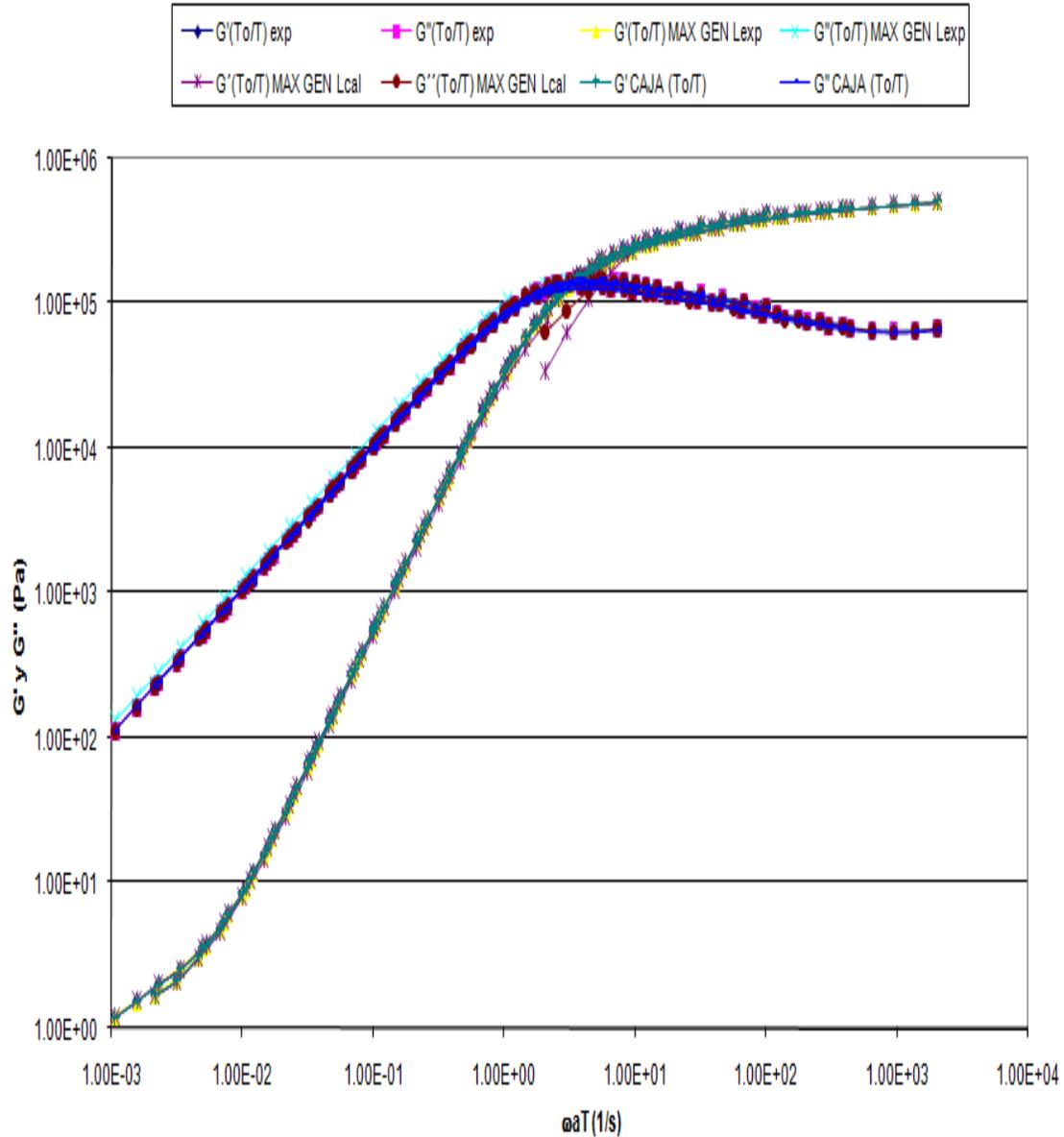


Figura 5.64 Comparación de la Curva Maestra con los diferentes modelos con a_T .

Se observa en la comparación de la Curva Maestra para G' y G'' , construida con el modelo de Maxwell Generalizado con $\lambda_{experimental}$ y $\lambda_{calculada}$ y con el modelo de Caja todos con a_T , una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

Comparación de Maxwell Generalizado con λ_{exp} , λ_{cal} y Caja con λ_T

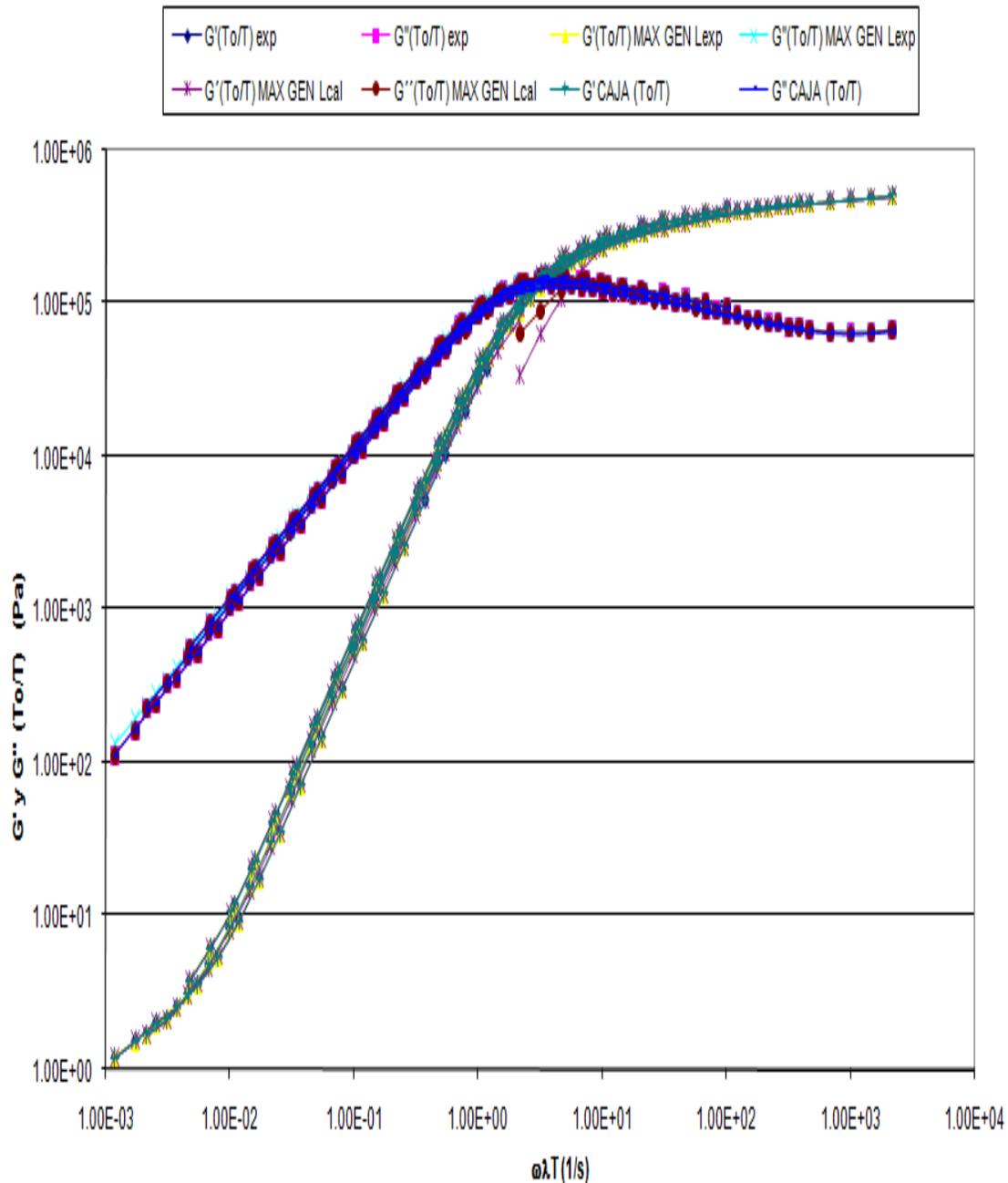


Figura 5.65 Comparación de la Curva Maestra con los diferentes modelos con λ_T .

Se observa en la comparación de la Curva Maestra para G' y G'' , construida con el modelo de Maxwell Generalizado con $\lambda_{experimental}$ y $\lambda_{calculada}$ y con el modelo de Caja todos con λ_T , una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

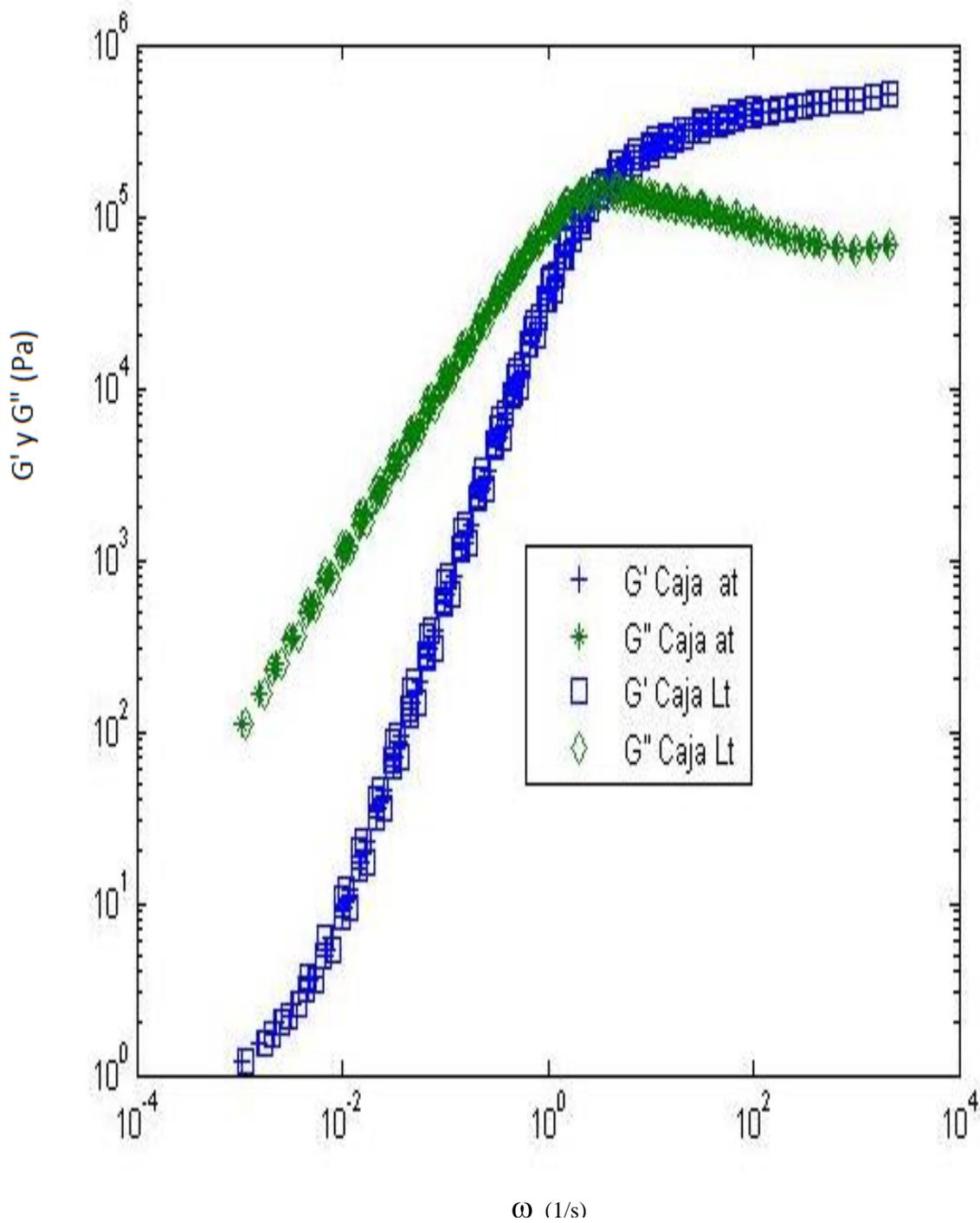


Figura 5.66 Comparación de Curva Maestra para G' y G'' con modelo de caja construida en función de \mathbf{a}_T y λ_T .

Se observa en la comparación de la Curva Maestra para G' y G'' , construida con el modelo de Caja con \mathbf{a}_T y λ_T , una tendencia adecuada en todo el intervalo de frecuencias.

6. Conclusiones

En este trabajo se desarrolló el modelamiento reológico, a partir de datos experimentales de materiales adhesivos sensibles a la presión (ASP oPSA por sus siglas en inglés, pressure sensitive adhesives), proporcionados por el Grupo de Polímeros del departamento de Ingeniería de la Facultad de Química de la UNAM. Se concluye que se puede modelar el comportamiento de diferentes propiedades reológicas de un material si se cuenta con los valores experimentales de sus tiempos de relajación característicos, a diferentes temperaturas.

Empleando el modelo de Maxwell, en todos los casos sólo se observa un comportamiento adecuado en los puntos que corresponden a bajas frecuencias.

En el caso del modelo de Maxwell generalizado, se obtiene un buen comportamiento en todo el intervalo de frecuencias. Es importante considerar que en función de estas frecuencias, se obtiene un espectro de cómo intervienen los diferentes elementos del modelo de Maxwell generalizado. Se concluye que a bajas frecuencias el modelo sólo requiere de un elemento (λ característica a la temperatura de referencia) y conforme la frecuencia aumenta, se requiere la contribución de más elementos.

A bajas temperaturas, el modelado es mejor para G' y por el contrario a temperaturas mayores el modelado es mejor para G'' .

Con el modelo de caja se obtiene una tendencia más adecuada en todo el intervalo de frecuencias y en todo el intervalo de temperaturas, con lo cual se concluye que, si se cuenta con los elementos experimentales, se puede modelar con muy buena exactitud mediante los modelos de Maxwell generalizado y de Caja.

Para generar la curva maestra, esto se puede hacer en función de λ_T en lugar de a_T , al considerar la deducción de que a_T es a dimensional y es un factor constante para cada temperatura.

La comparación de λ_{exp} característica y de a_T en función de la temperatura absoluta (K), muestra que los dos parámetros son equivalentes, y difieren por un factor numérico.

Cuando este factor numérico se aplica a cada valor de λ_{exp} , se obtienen valores de λ_T , que pasan a ser el homólogo de a_T .

Se concluye que si se tienen materiales que muestren valores experimentales característicos de λ en un intervalo de temperaturas, es posible obtener un parámetro reológico λ_T homólogo de a_T , con el cual se pueden generar sus curvas maestras con un factor de corrimiento con criterios viscoelásticos, utilizando únicamente valores experimentales y un procedimiento que incluye las contribuciones porcentuales de cada temperatura al espectro completo de tiempos de relajamiento.

Con respecto al modelo de caja se aplica la misma conclusión, con lo cual se pueden generar curvas maestras con ambos modelos.

Es necesario hacer el tratamiento y el análisis de materiales diversos para extender la validez de este procedimiento reológico en la obtención y análisis de curvas maestras.

En el apéndice se muestra la secuencia desarrollada en este trabajo para un segundo grupo de datos experimentales. Se observa que el tratamiento indicado permite desarrollar nuevamente un adecuado modelamiento de curvas maestras a través de λ_T homólogo de a_T

Bibliografía

- 1.-Landroch H. Arthur, *Adhesives Technology Handbook*, Noyes Publications, N.Y., (1988).
- 2.-Skeits Irving, *Handbook of adhesives*, 3a. Ed., Van Nostrand Reinhold, N.Y., (1970).
- 3.- Shields, *Handbook adhesives*, 3a. Ed. N.Y., (1984).
- 4.-DonasSatas, “*Handbook of pressure sensitive adhesive technology*”, 2a. Ed., Van Nostrand Reinhold, (1989).
- 5.- Coker G.T., Lauch J.E. y St. Clair, “Hot melt pressure sensitive adhesives”, *European adhesives & sealants*, pp. 19, April (1995).
- 6.-Karger J. K. y Hedvig P., “Styrenic block copolymers: the quality choice for solventless adhesives”, *European adhesives & sealants*, pp. 9 September (1992).
- 7.- Michel e Irene Ash, “*A formulary of adhesives and others sealants*”, Chemical Publishing Co. Inc., (1991).
- 8.- Bruce W. Toig y Paul A. Mancinelli, ”Selecting styrenic block copolymers for a variety of adhesive applications”, *Elastomerics*, October (1990).
- 9.-ChétienDonker, RoelofLuth y KoosvanRijn, “A new resin for hot-melt pressure sensitive adhesives”, *European adhesives & sealants*, March (1995), pp. 9.
- 10.- Ferry, John D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, (1980), USA.
- 11.- Manero B., Octavio, *Notas del Curso de Reología del Dr. Octavio Manero*, UNAM.
- 12.- Herrera A., Rafael, *Estudio Reológico de mezclas Maltenos-Copolímeros Estireno-Butadieno*, tesis maestría, Facultad de Química-U.N.A.M., México, (2003).
- 13.- Ángel del M., Herrera R., “Estudio de la compatibilidad de los componentes de un adhesivo sensible a la presión en términos de la estructura y composición del polímero que lo constituye”. Protocolo del trabajo de investigación doctoral, (2001).
- 14.- <http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/00017125.htm>, Enero (2013).
- 15.- <http://pslc.ws/spanish/tg.htm#plasticizer>, Enero (2013).
- 16.- <http://www.quimicorp.com/antioxidantes.html>, Enero (2013).

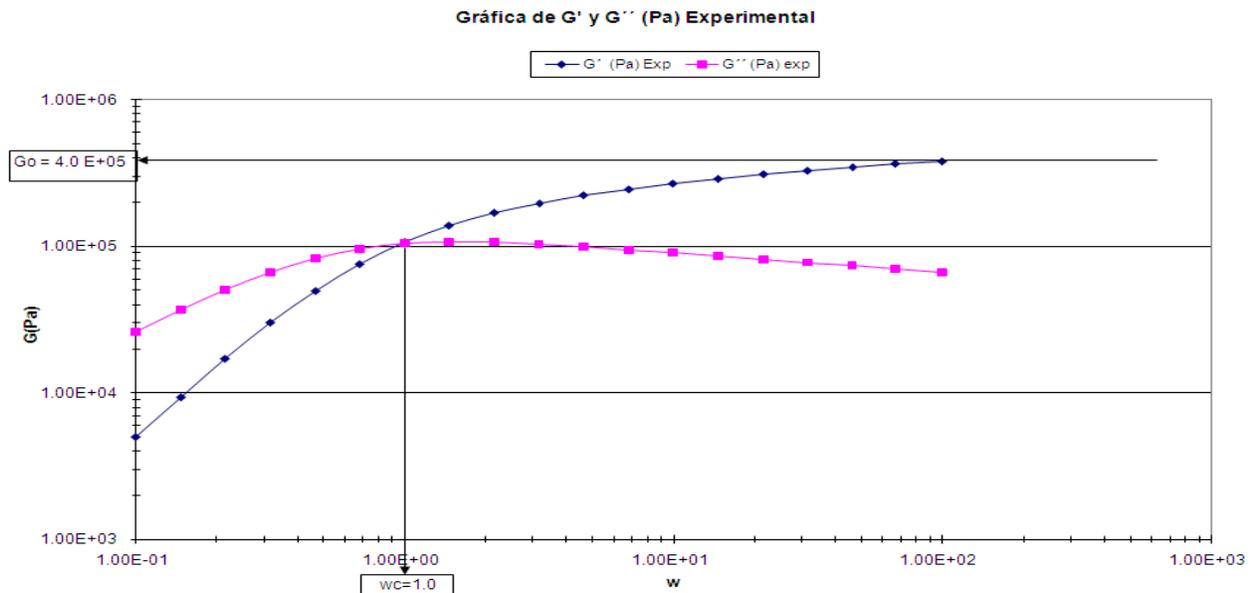
Apéndice

Contiene una serie de gráficos generados para otro grupo de datos experimentales proporcionados por el grupo de Ingeniería del Dr. Herrera

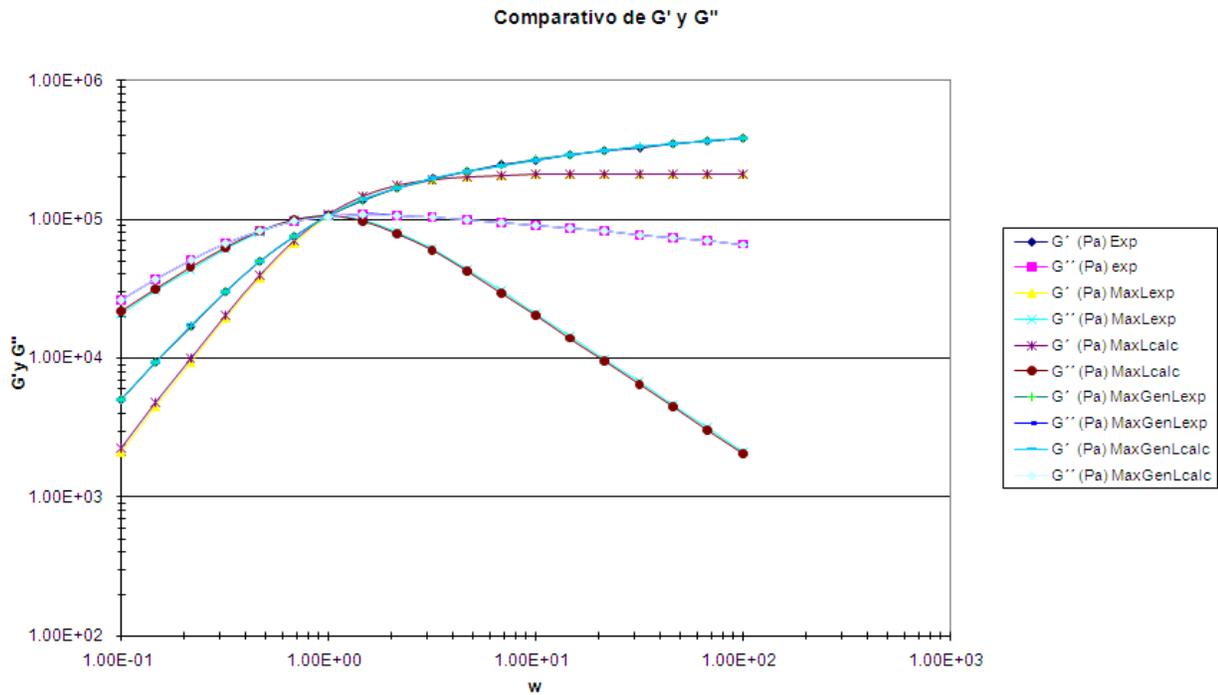
La secuencia va desde los datos experimentales con valores que se calculan como se explicó en el apartado 4.2

muestra	ω (rad/s)	η' (Pa s) exp	G' (Pa) Exp	$\eta'' = G''/\omega$ η'' (Pa s) exp	$G'' = \omega \eta''$ G'' (Pa) exp	$\tan(\delta) = G''/G'$ $\tan(\delta)$ exp	$G = \text{raiz}(G'^2 + G''^2)$ G exp	$\eta^* = \text{raiz}(\eta'^2 + \eta''^2)$ η^* exp	$\lambda = G'/\omega G''$ λ
1	1.00E-01	2.61E+05	5.00E+03	5.00E+04	2.61E+04	5.22E+00	2.66E+04	2.66E+05	1.92E+00
2	1.47E-01	2.51E+05	9.35E+03	6.37E+04	3.68E+04	3.94E+00	3.80E+04	2.59E+05	1.73E+00
3	2.15E-01	2.35E+05	1.71E+04	7.92E+04	5.06E+04	2.96E+00	5.34E+04	2.48E+05	1.57E+00
4	3.16E-01	2.11E+05	3.00E+04	9.49E+04	6.67E+04	2.22E+00	7.31E+04	2.31E+05	1.42E+00
5	4.64E-01	1.79E+05	4.97E+04	1.07E+05	8.31E+04	1.67E+00	9.68E+04	2.09E+05	1.29E+00
6	6.81E-01	1.42E+05	7.61E+04	1.12E+05	9.67E+04	1.27E+00	1.23E+05	1.81E+05	1.16E+00
7	1.00E+00	1.05E+05	1.07E+05	1.07E+05	1.05E+05	9.83E-01	1.50E+05	1.50E+05	1.02E+00
8	1.47E+00	7.35E+04	1.38E+05	9.43E+04	1.08E+05	7.80E-01	1.75E+05	1.20E+05	8.74E-01
9	2.15E+00	4.95E+04	1.68E+05	7.82E+04	1.06E+05	6.33E-01	1.99E+05	9.25E+04	7.34E-01
10	3.16E+00	3.27E+04	1.96E+05	6.21E+04	1.03E+05	5.26E-01	2.22E+05	7.01E+04	6.01E-01
11	4.64E+00	2.14E+04	2.22E+05	4.78E+04	9.91E+04	4.47E-01	2.43E+05	5.24E+04	4.83E-01
12	6.82E+00	1.39E+04	2.46E+05	3.61E+04	9.48E+04	3.85E-01	2.64E+05	3.87E+04	3.81E-01
13	9.99E+00	9.07E+03	2.69E+05	2.69E+04	9.06E+04	3.37E-01	2.84E+05	2.84E+04	2.97E-01
14	1.47E+01	5.87E+03	2.91E+05	1.98E+04	8.62E+04	2.97E-01	3.03E+05	2.06E+04	2.29E-01
15	2.16E+01	3.79E+03	3.11E+05	1.44E+04	8.19E+04	2.63E-01	3.22E+05	1.49E+04	1.76E-01
16	3.17E+01	2.45E+03	3.31E+05	1.04E+04	7.77E+04	2.35E-01	3.40E+05	1.07E+04	1.34E-01
17	4.63E+01	1.59E+03	3.49E+05	7.53E+03	7.36E+04	2.11E-01	3.56E+05	7.70E+03	1.02E-01
18	6.74E+01	1.04E+03	3.66E+05	5.43E+03	6.99E+04	1.91E-01	3.72E+05	5.52E+03	7.76E-02
19	1.00E+02	6.63E+02	3.82E+05	3.82E+03	6.64E+04	1.74E-01	3.88E+05	3.88E+03	5.75E-02

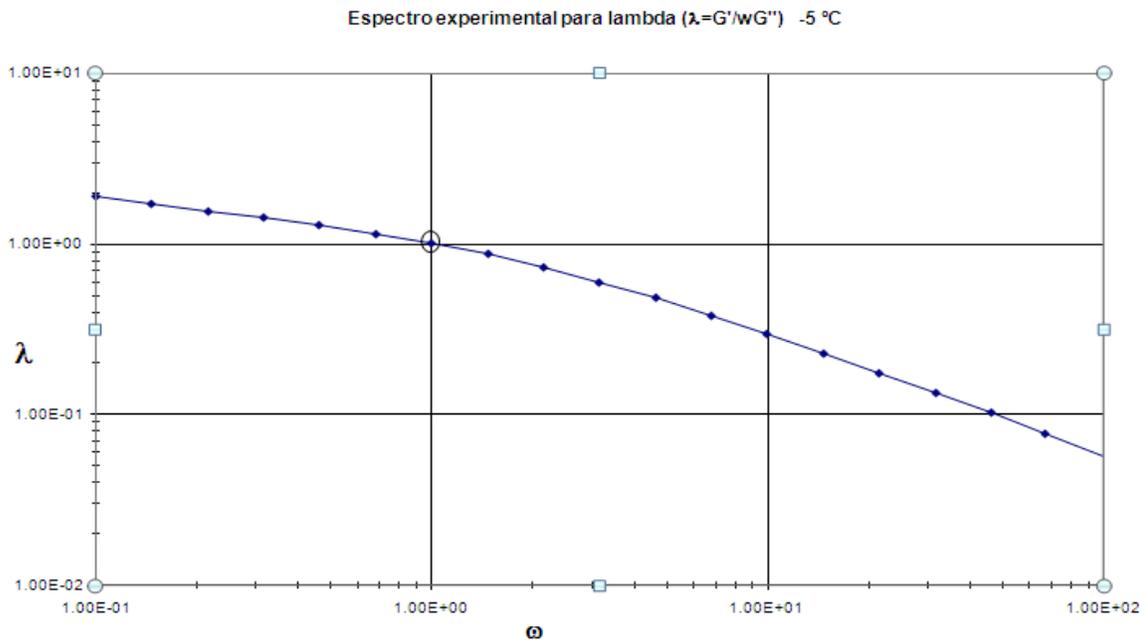
Con los valores calculados, se obtienen los valores de forma gráfica de W_c para cada temperatura de referencia, a partir de los que se generan λ experimentales y calculados



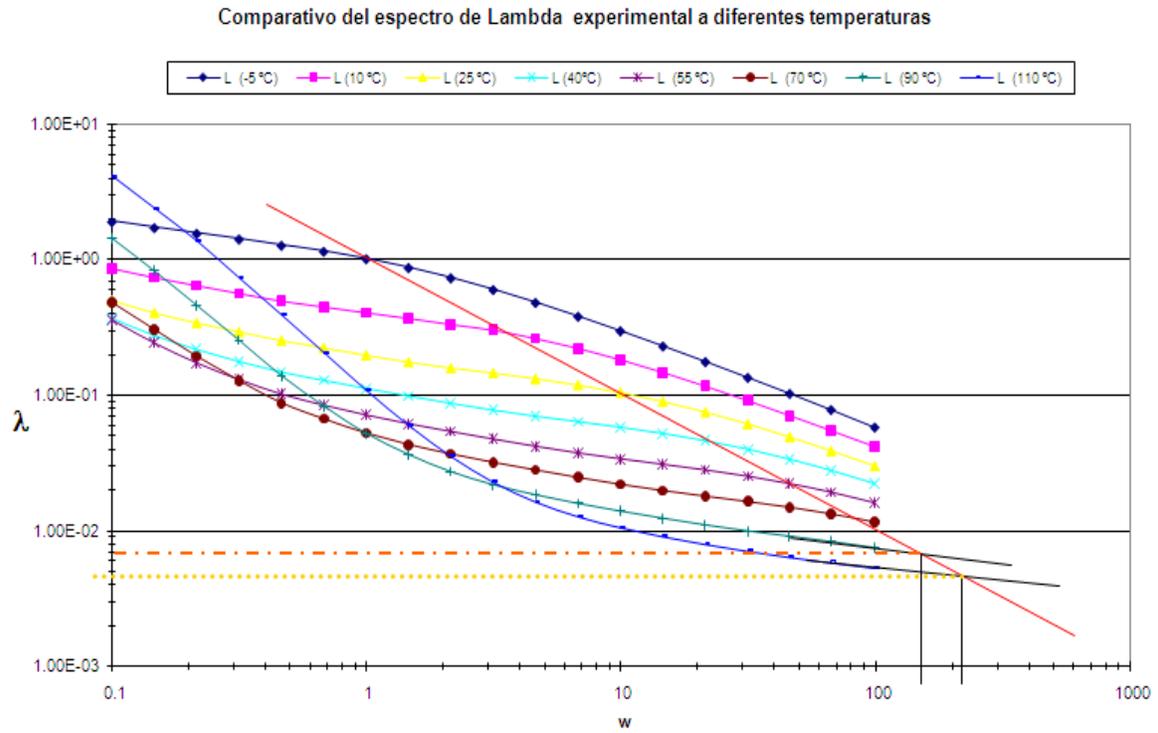
Se realizó la generación de G' y G'' con los Modelos de Maxwell, Maxwell Generalizado y Caja con los valores de λ experimental y $\hat{\lambda}$ calculada



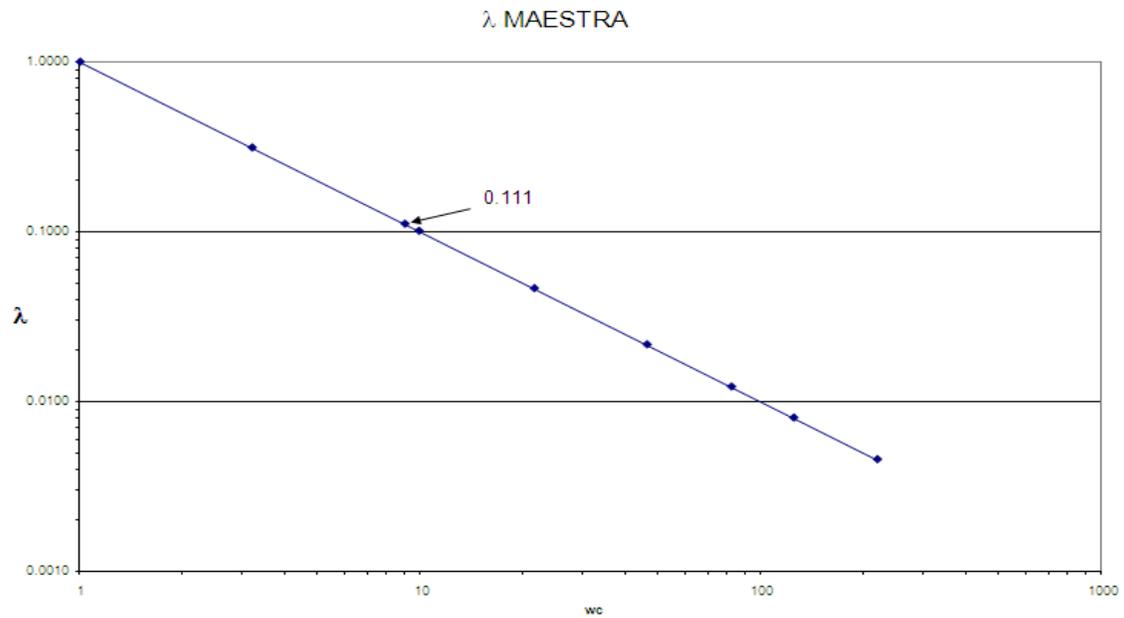
Se genera un espectro de λ experimental para cada temperatura de referencia



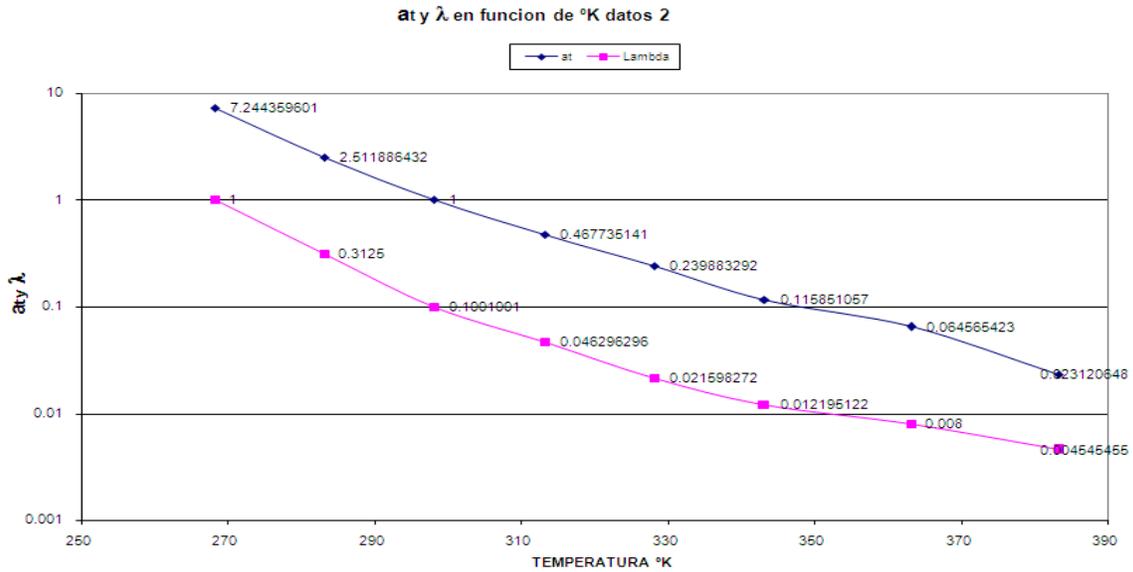
Se genera un espectro global de $\lambda_{\text{experimental}}$ empleando todas las temperaturas de referencia



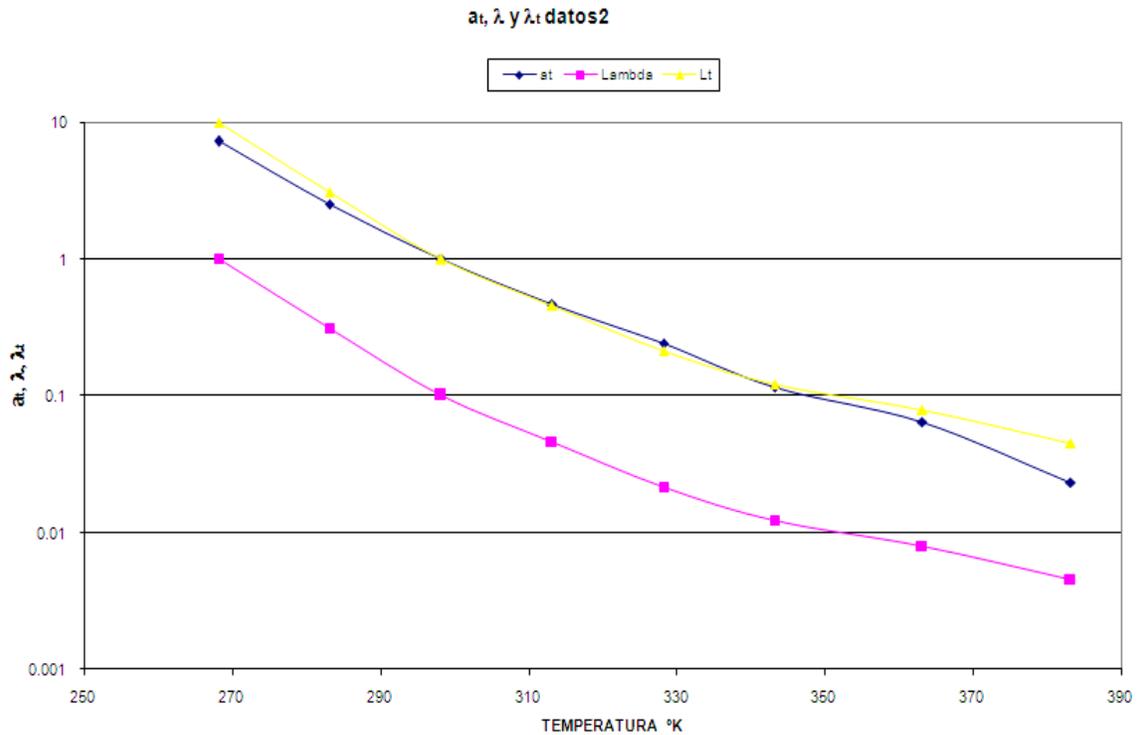
Se tiene un gráfico de λ experimentales

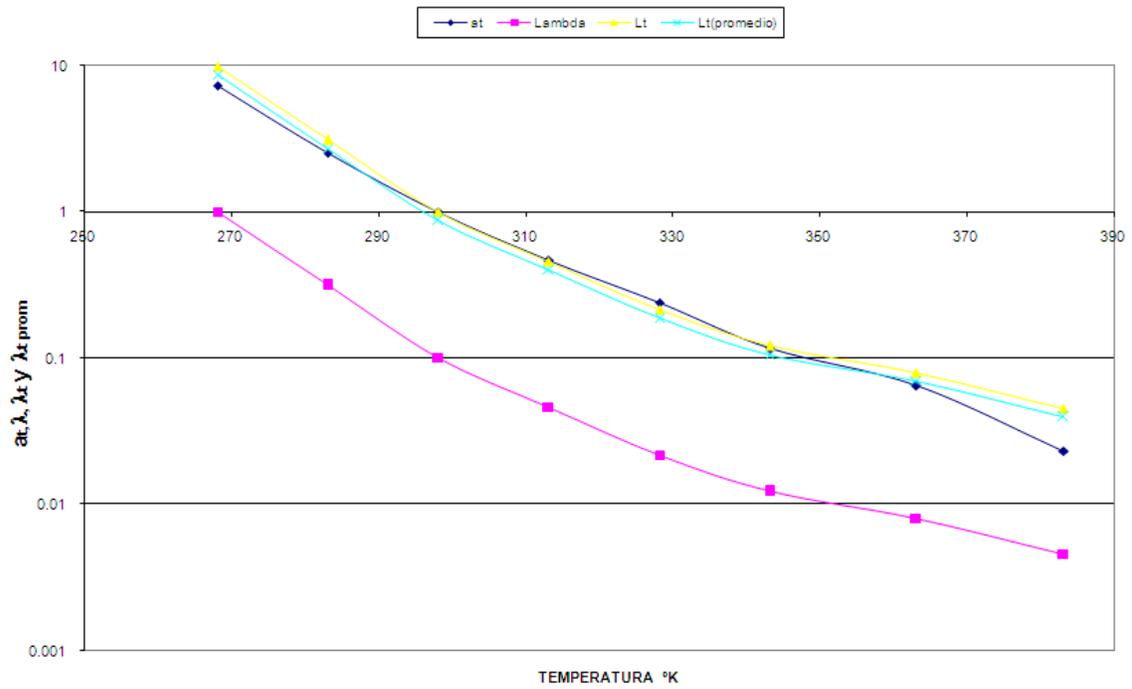


Se realiza el comparativo de a_T y λ experimental para cada temperatura de referencia

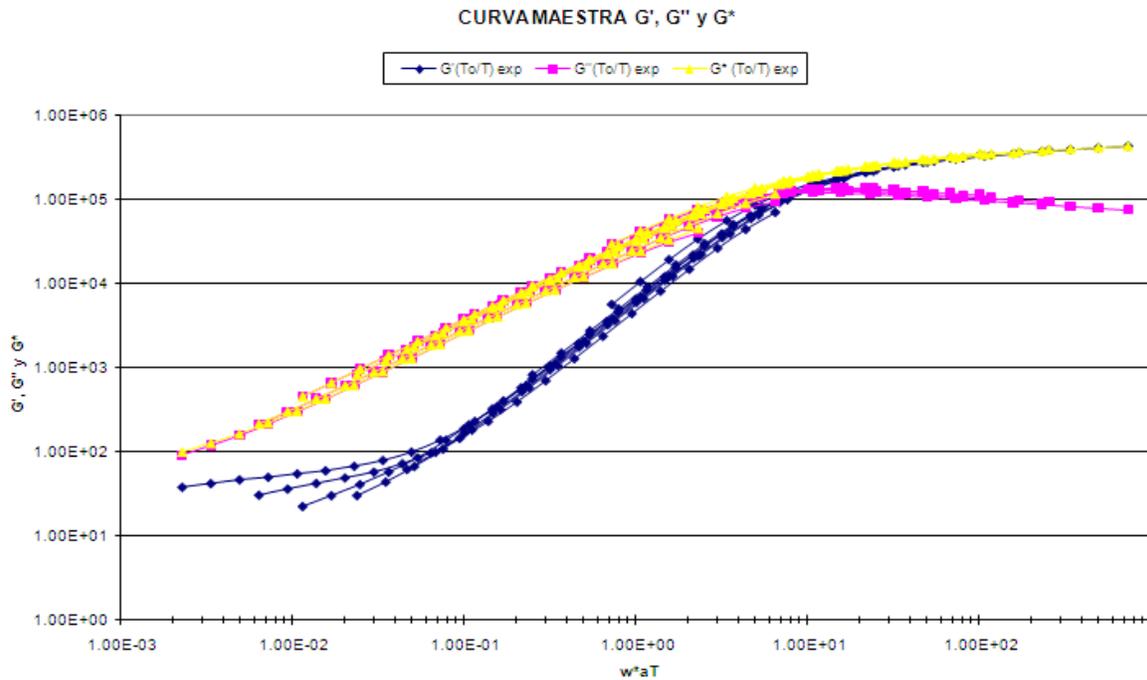


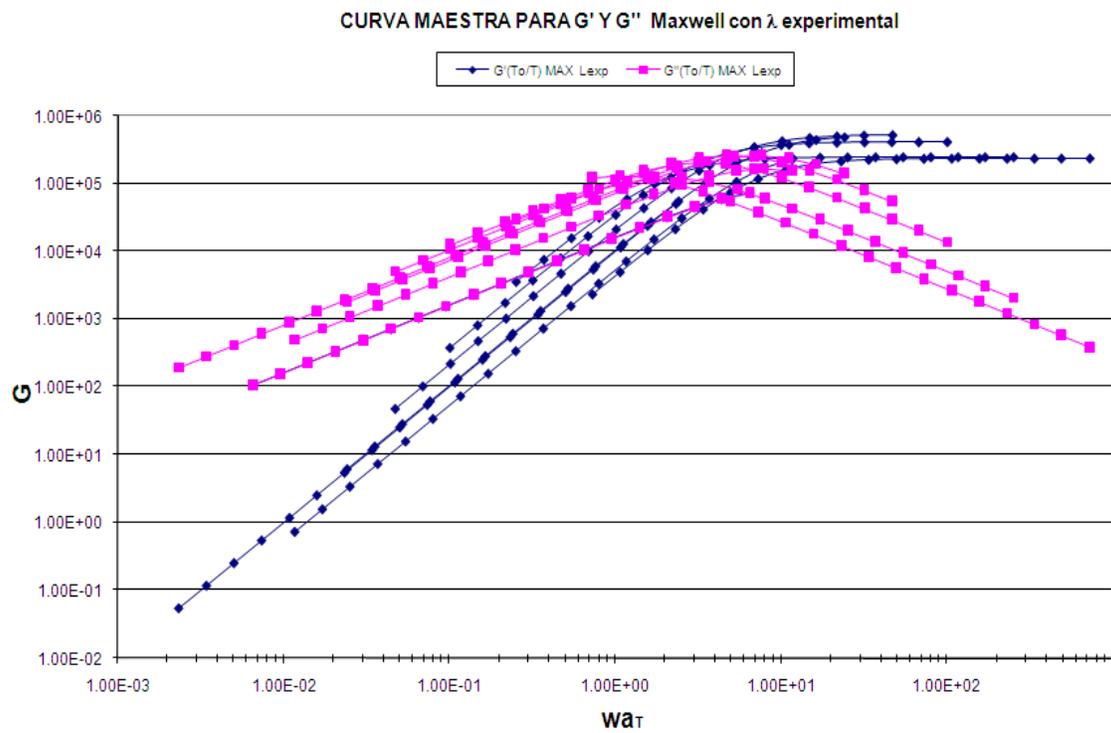
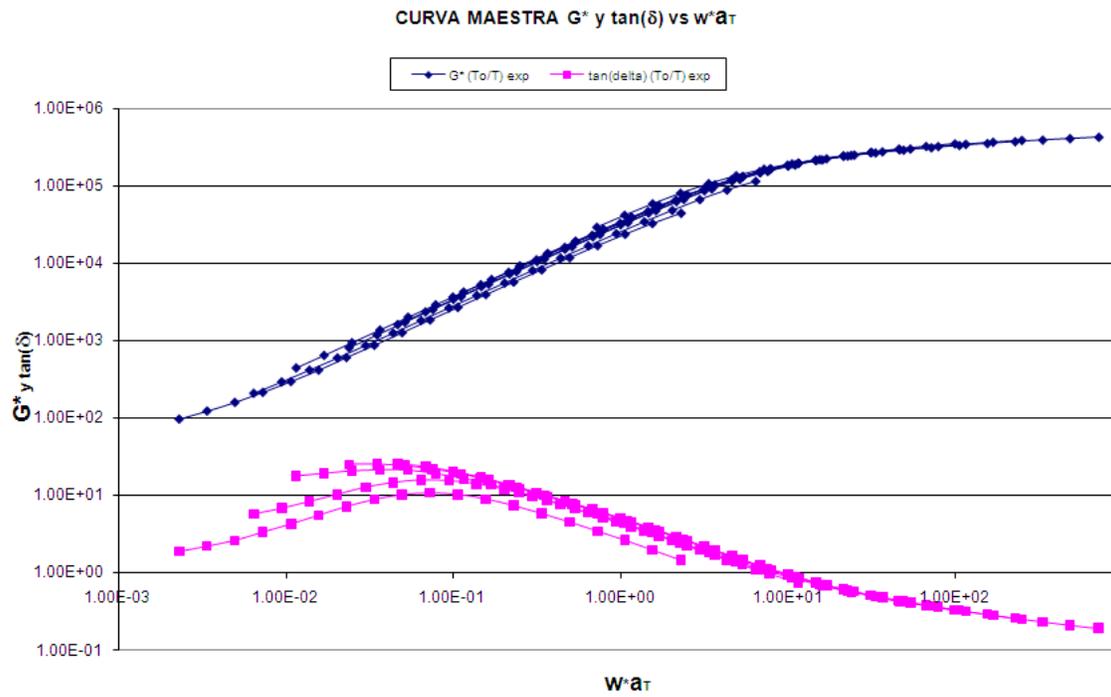
Se realiza el comparativo de a_T y λ_T experimental para cada temperatura de referencia



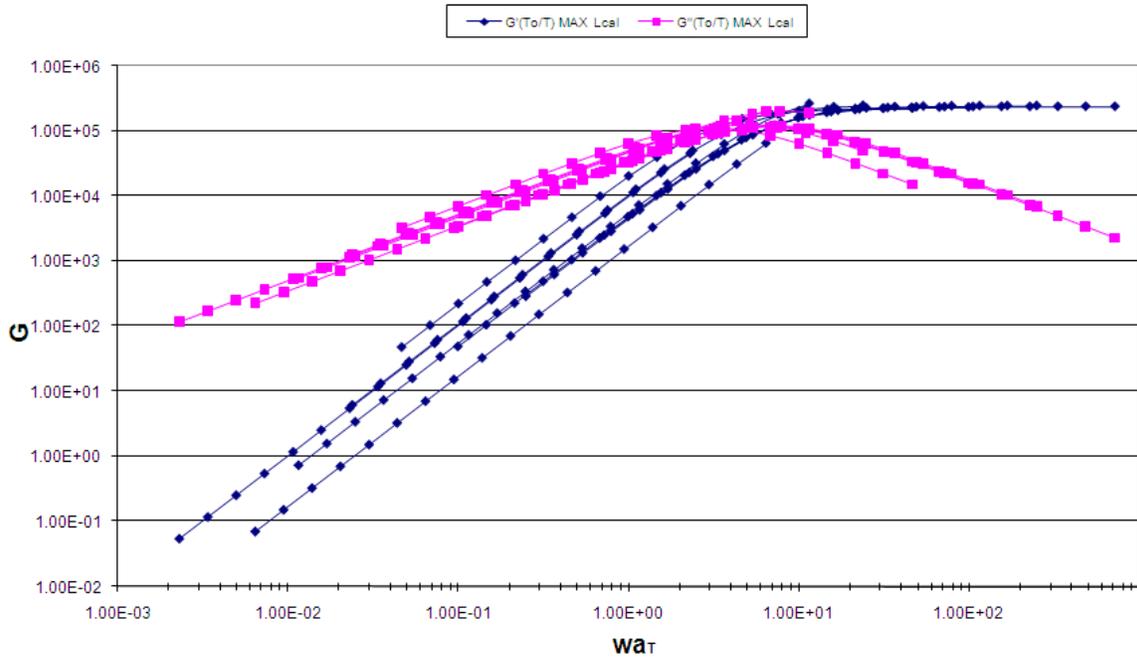


Se aplican los modelos de Maxwell, Maxwell Generalizado y Caja con λ_T como factor de corrimiento para la generación de curvas maestras.

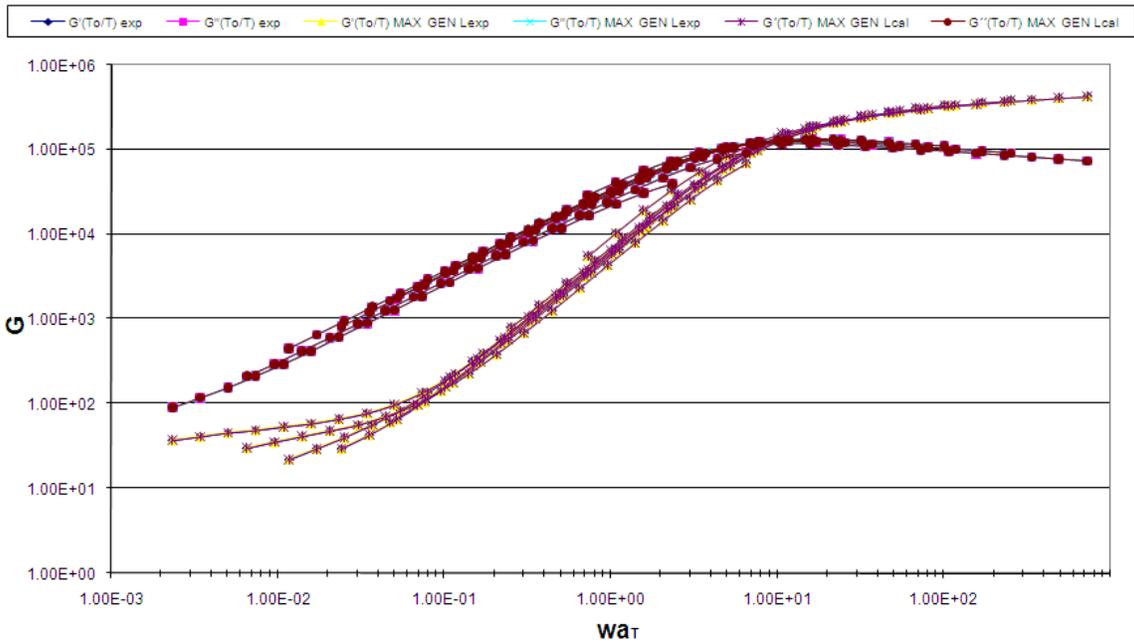




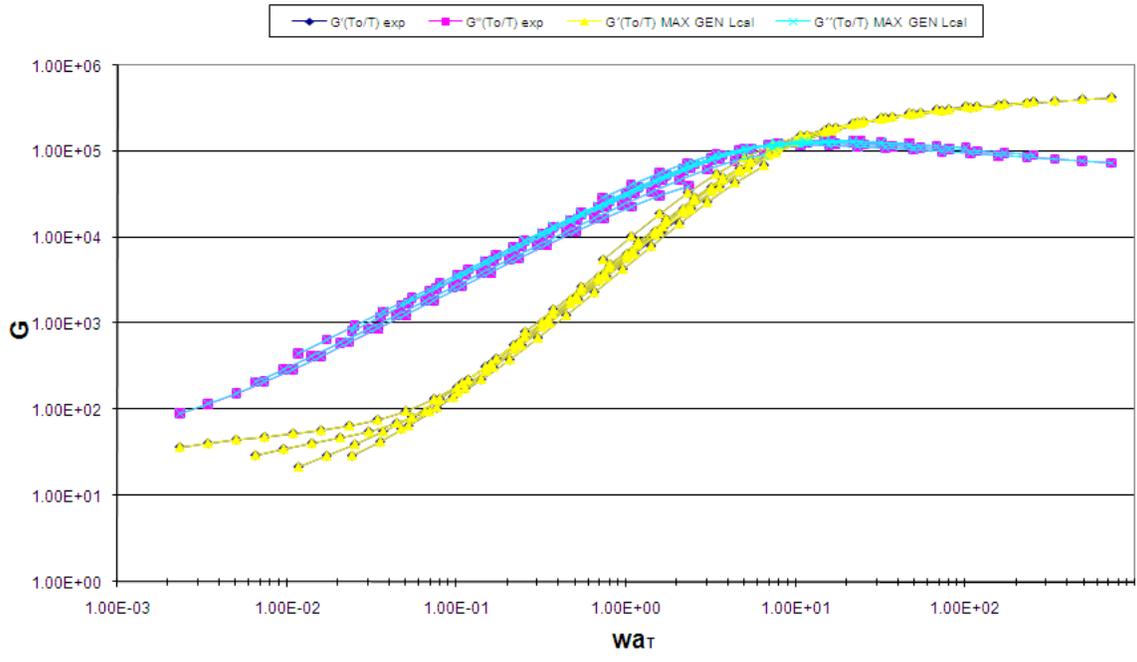
CURVA MAESTRA PARA G' Y G'' Maxwell con λ calculada



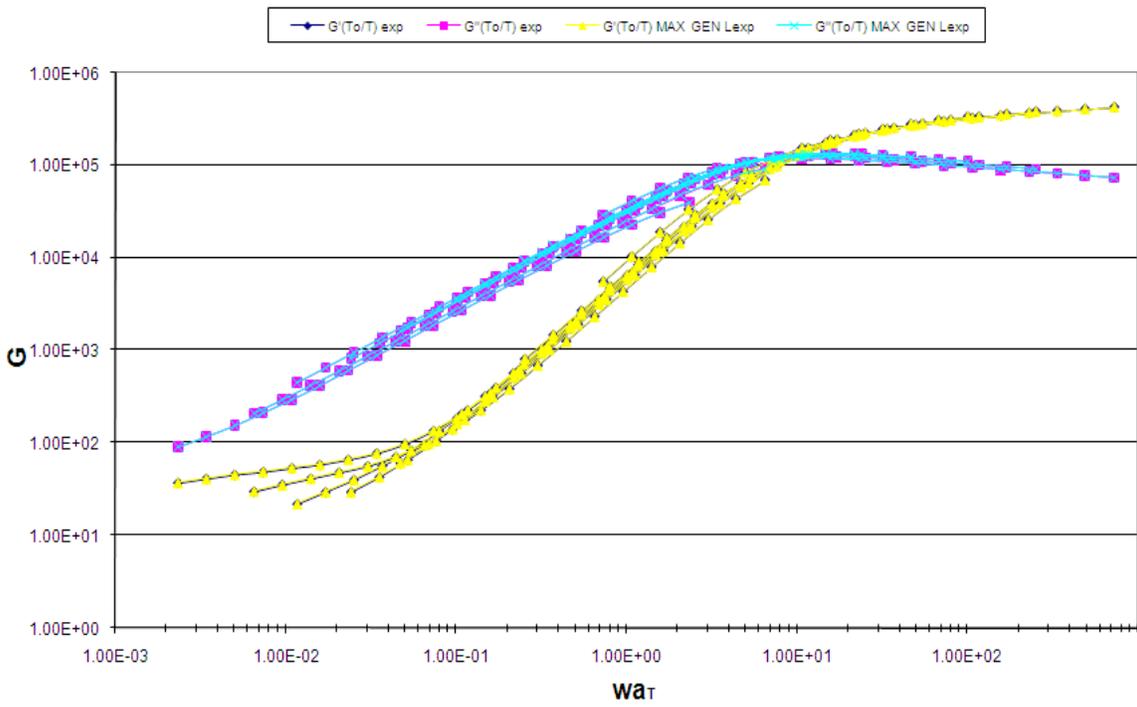
MAESTRA G' Y G'' EXP Y MAXWELL GENERALIZADO con λ_{exp} y λ_{calc}



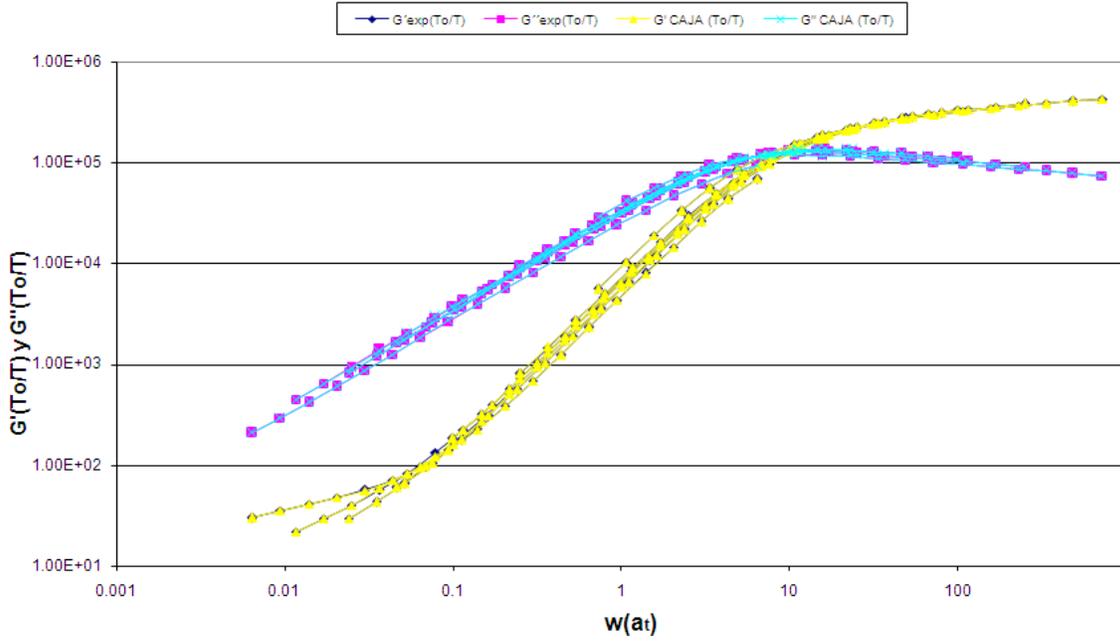
MAESTRA G' Y G'' EXP Y MAXWELL GENERALIZADO CON λ_{calc}



MAESTRA G' Y G'' EXP Y MAXWELL GENERALIZADO CON λ_{exp}



MAESTRA G' y G'' EXPERIMENTAL Y CAJA CON αt



MAESTRA G' y G'' EXPERIMENTAL Y CAJA CON λt

