

00579
5
25



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"Caracterización Reológica de Polibutadienos
Funcionalizados obtenidos por
Polimerización Aniónica."

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T A :
I.Q. Manuel Alejandro García Leiner

ASESOR: Dr. Rafael Herrera Nájera

COASESOR: Dr. Octavio Manero Brito

MÉXICO, D.F.

1999

**TESIS CON
ALLA DE ORIGEN**

275800



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.

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Primer Vocal: Dr. Ricardo Vera Graziano
Secretario: Dr. Angel Enrique Chávez Castellanos
Primer Suplente: M. en C. Carlos Guzmán de las Casas
Segundo Suplente: M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

Lugares en donde se desarrolló el tema:



Laboratorio de Polimeros, L-213.
Conjunto E, Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México



Laboratorio de Reología, Departamento de Polímeros
Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del Tema: Dr. Rafael Herrera Nájera

Coasesor del Tema: Dr. Octavio Manero Brito

Sustentante: I.Q. Manuel Alejandro García Leiner.

DEDICATORIAS:

Dedico este trabajo a mis seres más queridos:

A mis padres, Lupita y Abelardo, así como a mis hermanos, Lobsang y Luis Antonio, por compartir plenamente todos los momentos de mi vida, por disfrutar de mis logros y por enseñarme a afrontar y a asimilar mis tropiezos. Por enseñarme a creer en mi, tanto como yo creo en ustedes... Muchas gracias.

A Margarita por encontrarse incondicionalmente a mi lado, por la promesa de caminar juntos toda la vida y por complementar todas las expectativas de mi vida.

A Dios...

AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. Rafael Herrera Nájera con profundo respeto y el cariño más sincero de alguien más que se enorgullece de haberle aprendido algo.

Al Dr. Octavio Manero Brito por la disposición y el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo. Por sus atinados comentarios y valiosos consejos...muchas gracias.

A Industrias Negromex por el apoyo recibido para la realización de este proyecto. Por la aportación de los reactivos y la ayuda en la realización de los análisis de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

A la Q. Marisela Gutiérrez de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), por su ayuda incondicional en el desarrollo de los análisis de Espectroscopía de Infrarrojo (IR).

ÍNDICE

Resumen.....	i
Abstract.....	iii
Objetivos.....	v
Hipótesis.....	v
1. Marco Teórico.....	1
1.1 Polimerización aniónica.....	2
1.2 Funcionalización.....	5
1.3 Reología.....	6
1.4 Viscoelasticidad Lineal.....	8
1.5 Análisis oscilatorio de pequeña amplitud.....	11
1.6 Superposición tiempo-temperatura.....	15
1.7 Presencia de entrelazamientos y significado de algunas variables reológicas.....	18
1.8 Modelamiento.....	27
A. Modelo de Maxwell.....	27
B. Modelo de Doi-Edwards.....	30
C. Modelo de Wagner.....	34
D. Modelo fraccionario (Palade-Attané y BSW).....	37
2. Desarrollo Experimental.....	45
2.1 Polimerización aniónica y funcionalización.....	46
2.2 Análisis de espectroscopía de infrarrojo (IR).....	49
2.3 Análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC).....	51
2.4 Caracterización reológica.....	53
3. Análisis de Resultados.....	61
3.1 Caracterización Reológica.....	62
A. Análisis de Viscosidad a corte cero, η_0	62
B. Análisis de Módulo de meseta, G_N^0	75
C. Análisis de Capacitancia reológica o compliance al equilibrio J_e^0).....	87
D. Análisis de microestructura.....	94
E. Análisis de superposición tiempo-temperatura.....	98
F. Análisis de distribución de pesos moleculares.....	105

3.2 Modelamientos.....	112
A. Modelo de Maxwell.....	115
B. Modelo de Doi-Edwards.....	122
C. Modelo de Wagner.....	133
D. Modelo Fraccionario (PALADE-ATTANE, BSW).....	138
4. Conclusiones y recomendaciones.....	146
5. Bibliografía.....	153
6. Apéndices.....	158
6.1 Apéndice 1. Curvas maestras a 50 °C.....	159
6.2 Apéndice 2. Predicciones de los modelos de Maxwell y de Doi-Edwards.....	167
6.3 Apéndice 3. Predicciones del modelo de Wagner.....	175
6.4 Apéndice 4. Predicciones del modelo de Palade-Verney-Attané/BSW.....	179
6.5 Apéndice 5. Cromatogramas de GPC.....	183
6.6 Apéndice 6. Espectros de infrarrojo.....	191

CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE POLIBUTADIENOS FUNCIONALIZADOS OBTENIDOS POR POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

RESUMEN

En este trabajo se realizó la caracterización reológica de una serie de polibutadienos funcionalizados obtenidos mediante polimerización aniónica en solución. Los polibutadienos analizados fueron obtenidos empleando como iniciadores de polimerización dos diferentes iniciadores funcionalizados, R_a , R_b , R_c -sililoxi alquil litio (IF1) y R_1 , R_2 , R_3 -silil alquil litio (IF3); además de un material obtenido con n-butil litio empleado como referencia del comportamiento viscoelástico típico del polibutadieno. Algunos de los polibutadienos fueron funcionalizados después de la polimerización, por medio de una reacción de terminación con óxido de propileno.

La caracterización reológica consistió en mediciones de flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud aplicado a todos los materiales mediante un barrido logarítmico isotérmico de frecuencias de deformación. Al realizar pruebas a diferentes temperaturas, se obtuvieron curvas maestras del comportamiento viscoelástico a 50 °C, utilizando el principio de superposición tiempo temperatura. Los factores de corrimiento en el eje del tiempo, a_T , se determinaron a partir de la relación entre los tiempos de relajamiento principales manifestados a diferentes temperaturas, mientras que los factores de corrimiento en la escala del módulo, b_T , se obtuvieron directamente del cociente de las temperaturas de análisis. Todas las mediciones reológicas fueron realizadas utilizando un reómetro de esfuerzo controlado Carri-Med modelo CSL-100, dentro de la región viscoelástica lineal, empleando la metodología experimental descrita en el presente trabajo.

La caracterización fisicoquímica de los materiales en este estudio incluyó el análisis de Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), con la finalidad de determinar la microestructura de las muestras; además de la determinación de la distribución de pesos moleculares mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Del análisis de IR se concluyó que la microestructura de los materiales obtenidos al utilizar los iniciadores funcionalizados, es igual a la correspondiente al material obtenido al utilizar como iniciador n-butil litio (8-11% de contenido de enlaces vinilos), por lo que las diferencias en cuanto a su comportamiento viscoelástico son independientes de la microestructura. Por otro lado, el análisis por IR no resultó adecuado para corroborar la presencia de los grupos incluidos en la cadena polimérica mediante el iniciador funcionalizado. Los materiales obtenidos mediante IF1 se encuentran dentro de un intervalo de peso molecular relativamente estrecho ($250000 < M_w < 300000$), mientras que aquellos obtenidos empleando IF3 comprenden un intervalo más amplio de peso molecular ($65000 < M_w < 670000$).

A partir de las curvas de los módulos dinámicos de estos materiales, se determinaron algunas cantidades reológicas que permitieron analizar la naturaleza de los sistemas estudiados tales como la viscosidad a corte cero (η_0), el módulo de meseta (G_N^0) y la capacitancia reológica en equilibrio (J_e^0). Las diferencias reológicas entre los polímeros estudiados se relacionan principalmente con el grupo terminal incluido en la cadena, mientras que la influencia sobre el comportamiento reológico del grupo funcional adicionado por medio de la reacción de terminación con óxido de propileno es prácticamente indistinguible. Estas diferencias se manifiestan en función de la flexibilidad de las cadenas poliméricas y de los impedimentos topológicos presentes por el tamaño de los grupos incluidos en el iniciador. Las magnitudes de las cantidades reológicas mencionadas anteriormente reflejan que los polibutadienos obtenidos mediante los iniciadores funcionalizados conforman sistemas poliméricos menos entrelazados que el correspondiente al polibutadieno de referencia, ya que mostraron valores de G_N^0 menores (0.2-0.42 MPa y 1.05 MPa, respectivamente).

El comportamiento reológico manifestado en estos sistemas se trató de representar empleando cuatro diferentes modelos reológicos. Inicialmente el modelo de Maxwell permitió representar adecuadamente la zona viscoelástica terminal, determinando el posible efecto de la polidispersidad de las muestras sobre el comportamiento reológico. El modelo de reptación de Doi-Edwards arrojó predicciones importantes en cuanto a la dinámica de los sistemas analizados, proponiendo que para la mayoría de estos, el proceso de reptación es suficiente para representar sus propiedades de flujo. Los materiales con anomalías en su distribución de pesos moleculares, o con la posible influencia de mecanismos de desplazamiento adicionales al de reptación, pudieron ser adecuadamente representados mediante el modelo de Wagner, que propone la existencia de una serie discreta de tiempos de relajamiento. Finalmente se empleó un modelo reológico de tipo fraccionario, propuesto recientemente por Palade-Verney-Attané, el cual se fundamenta en la descripción del espectro de tiempos de relajamiento de los sistemas analizados, utilizando el espectro propuesto por Baumgaertel-Schausberger-Winter (BSW) para el régimen de flujo, lo que permitió analizar la relación existente entre los parámetros incluidos en este modelo, con características moleculares relacionadas con la presencia de los grupos terminales incluidos en los sistemas analizados en este estudio.

RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF FUNCTIONALIZED POLYBUTADIENES SYNTHESIZED BY ANIONIC POLYMERIZATION

ABSTRACT

The rheological characterization of a series of polybutadienes obtained by anionic solution polymerization is presented here. The polybutadienes were synthesized using two different functionalized initiators, R_a, R_b, R_c -silyloxy alkyl lithium (IF1) and R_1, R_2, R_3 -silyl alkyl lithium (IF3); in addition to these, a polymeric material obtained with *n*-Butyl Lithium was used as a reference of the typical viscoelastic behavior of polybutadiene. Some of the polybutadienes were end-functionalized by means of a termination reaction with propylene oxide.

The rheological characterization of the materials here studied was carried out through a low shear oscillatory analysis applied to every material studied here by means of an isothermal logarithmic frequency sweep at different temperatures, obtaining master curves of the viscoelastic behavior at 50 °C after applying the time-temperature superposition principle. The shift factors on the frequency domain a_T , were obtained through the ratio of the relaxation times at different temperatures, while the corresponding shift factors on the moduli domain b_T , were calculated by the ratio of the experimental temperatures. All the rheological measurements were carried out in a controlled stress rheometer model CSL-100 Carri-Med, within the linear viscoelastic regime, applying an experimental method described here.

The characterization of the polymeric materials included in this work, was carried out by infrared spectroscopy (IR) and gel permeation chromatography (GPC) to determine their microstructure and molecular weight distribution. From the IR analysis it was concluded that the microstructure of the materials synthesized by these functionalized initiators is similar to that of the polybutadiene obtained using *n*-Butyl Lithium as initiator (8-11% vinyl content), and so the rheological differences between these systems are independent of microstructure. The IR analysis was not able to determine the presence of the functional group inserted in the polybutadiene chain by means of the functionalized initiator. The materials obtained through IF1 belong to a narrow range of molecular weight ($250000 < M_w < 300000$) and those synthesized using IF3 possess a wider range of molecular weights ($65000 < M_w < 670000$).

Some rheological variables were determined through the analysis of the dynamic moduli curves. The zero shear viscosity (η_0), the plateau modulus (G_N^0) and the equilibrium compliance (J_e^0) were obtained to analyze the viscoelastic behavior of the materials studied. The rheological differences were related mainly with the functional group inserted in the chain through initiation, while the influence of the functional group resulting from the termination reaction with propylene oxide is barely negligible. These differences were attributed to the

flexibility of the polymeric chains that conform each system and the topological constraints related to the size of the functional group of the initiator. The relative magnitude of these rheological variables indicates that polybutadienes obtained by a functionalized initiator generate a less entangled system. This results in lower G_N^0 values (0.2-0.42 MPa) in comparison to those which characterize a polybutadiene synthesized with n-Butyl Lithium (1.05 MPa).

The rheological behavior of the systems studied was represented by four different rheological models. As a first approximation, the Maxwell model was effective to represent the terminal viscoelastic zone and to analyze the effects of polydispersity upon the rheological behavior. The Doi-Edwards reptation model allows to determine several important predictions of the dynamics of these systems. It was proposed that the pure reptation process is important to describe the flow properties of these materials. Those materials with molecular weight distribution anomalies or with a certain presence of additional chain displacement mechanisms were modeled effectively through the Wagner model, which allows the existence of a discrete series of relaxation times. Finally, a recently proposed fractional rheological model was used. It describes the relaxation time spectrum by employing the predictions obtained before by Baumgaertel-Schausberger-Winter (BSW spectrum) in the flow regime. Important relations were obtained between the parameters included in this model and the molecular characteristics of these systems which in turn are related to the presence of the functional groups in the polymeric chain end.

I. OBJETIVOS

El presente trabajo plantea como objetivos principales los siguientes:

Analizar la relación entre la estructura molecular y las propiedades reológicas de polibutadienos funcionalizados, obtenidos vía polimerización aniónica en solución, utilizando dos tipos diferentes de iniciadores funcionalizados.

Analizar el comportamiento de los materiales investigados en términos de algunas variables reológicas en las regiones viscoelásticas terminal y de entrelazamientos para determinar la influencia de los grupos terminales presentes y de la arquitectura de la cadena de cada material sobre su comportamiento reológico.

Predecir el comportamiento de estos materiales en las regiones de flujo (terminal) y de entrelazamientos, utilizando algunos modelos viscoelásticos, con la finalidad de seleccionar el modelo más adecuado de acuerdo a las particularidades específicas de cada material.

II. HIPÓTESIS

El trabajo se sustenta en la siguiente hipótesis:

Las propiedades reológicas de polímeros de cadenas lineales y flexibles, ligeramente polidispersos, varían esencialmente por factores como su concentración, su tamaño, su arquitectura de cadena y la naturaleza de sus especies. Específicamente se plantea que el comportamiento reológico de polibutadienos monofuncionales o difuncionales prácticamente monodispersos, se encuentra determinado por la arquitectura de cadena, por el tipo y características de los grupos terminales presentes, y por factores inherentes a la cadena polimérica como la microestructura, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares. Además se propone que dicho comportamiento puede ser determinado realizando mediciones de flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud empleando un reómetro de esfuerzo controlado.

1. MARCO TEÓRICO

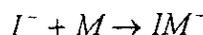
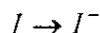
1.1. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

Las polimerizaciones vivas (aniónica y catiónica) proveen posiblemente la manera más versátil para preparar macromoléculas con estructuras bien definidas y grados de heterogeneidad muy bajos en cuanto a composición. Así, mediante dichas técnicas es posible sintetizar polímeros con un amplio control sobre sus parámetros estructurales y de composición, incluyendo peso molecular, distribución de pesos moleculares, composición de copolímeros, microestructura, ramificaciones y funcionalizaciones. Una polimerización viva se define como una reacción de polimerización en cadena que procede sin las etapas cinéticas de terminación o transferencia de cadena⁽⁶⁴⁾. El término de polímeros vivos es comúnmente utilizado para describir sistemas en los cuales los centros activos permanecen así aún después de completarse la polimerización.

Comúnmente se acostumbra representar el mecanismo general de reacción de una polimerización aniónica, mencionando las etapas básicas del mismo⁽⁴³⁾:

1. Iniciación.

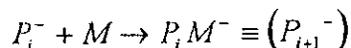
Es la reacción mediante la cual se generan los centros aniónicos activos o "vivos", que participarán después en la reacción en cadena.



en donde I es el iniciador precursor, I^- es la especie de iniciación, en este caso representa al carbanión iniciador y M es una molécula de monómero.

2. Propagación.

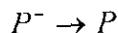
Es la continua regeneración de centros activos o vivos, por medio de un ciclo repetitivo de etapas elementales, que difieren solamente en la masa molecular.



en donde i es un índice que nos dice el grado de polimerización de la cadena polimérica en crecimiento, P_i^- .

3. Terminación.

Es la etapa dentro de una reacción en cadena mediante la cual los centros vivos son desactivados al hacerlos reaccionar con alguna sustancia donadora de protones (electrófila).



donde P representa un polímero muerto o inactivo con respecto al crecimiento de la cadena. Probablemente una de las ventajas más significativas de la polimerización aniónica consiste en que no existe una reacción de terminación espontánea y, como consecuencia de ello, se puede desactivar la terminación activa de la cadena polimérica mediante la adición de sustancias donadoras de protones H^+ , por ejemplo agua, alcohol, amoníaco, etc., que involucran procesos muy semejantes al de una reacción de transferencia de cadena salvo que en este caso la nueva especie activa no es capaz de continuar la polimerización.

El peso molecular en una polimerización aniónica está controlado por la estequiometría de la reacción y por el grado de conversión. Para un iniciador monofuncional bajo condiciones ideales se formará una cadena polimérica por cada molécula o especie iniciadora. Así a conversión completa, el peso molecular número promedio puede ser calculado simplemente como

$$M_n = g \text{ de monómero / moles de iniciador}$$

De esta relación se puede predecir que el peso molecular número promedio (o el grado de polimerización número promedio, X_n) es una función lineal de la conversión en la polimerización aniónica. En general, es posible preparar polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares cuando la iniciación se lleva de manera inmediata, y la velocidad de iniciación es superior a la correspondiente velocidad de propagación. Esta condición asegura que todas las cadenas crecerán esencialmente durante el mismo intervalo de tiempo; en tales condiciones, la relación entre la polidispersidad y el grado de polimerización es⁽⁶⁴⁾:

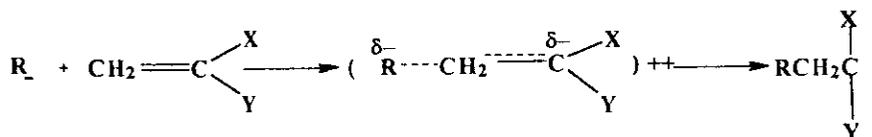
$$\frac{X_w}{X_n} = 1 + \left[\frac{X_n}{(X_n + 1)^2} \right] \approx 1 + \left(\frac{1}{X_n} \right)$$

donde la segunda aproximación es válida para pesos moleculares grandes. De acuerdo con esta expresión, la distribución de pesos moleculares es más estrecha al incrementarse el peso molecular del sistema de polimerización, lo cual ha sido comprobado experimentalmente.

Debido a la naturaleza del proceso de polimerización aniónica en solución, es posible preparar moléculas con arquitectura de cadena específica, tal es el caso de copolímeros en bloque, polímeros ramificados o en estrella y polímeros funcionalizados. Esta versatilidad radica en que todas las cadenas en crecimiento retienen sus centros activos aún después que se haya consumido todo el monómero.

La utilización de procedimientos experimentales específicos es una práctica común en los procesos de polimerización aniónica. Atmósferas inertes y técnicas al alto vacío son requeridas para contrarrestar la reactividad de los carbaniones formados con algunas sustancias que actúan como venenos, como es el caso del oxígeno, humedad, y dióxido de carbono.

Los monómeros capaces de polimerizar por vía aniónica incluyen principalmente dienos (butadieno, isopreno, etc.) y monómeros aromáticos (estireno, α -metil estireno). La mayoría de los monómeros vinílicos presentan energías de Gibbs negativas para la polimerización, por lo que en caso de existir un mecanismo adecuado, la reacción de polimerización se dará de manera espontánea. De esta manera, para la polimerización aniónica generalmente se considera que deben de existir sustituyentes en los dobles enlaces que estabilicen la carga negativa desarrollada en el estado de transición, para que se lleve a cabo la adición de monómero⁽⁶⁴⁾.



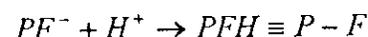
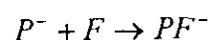
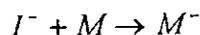
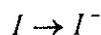
Además, los sustituyentes deben de ser estables a la presencia de los extremos reactivos aniónicos de las cadenas poliméricas en crecimiento. Debido a esto, grupos relativamente ácidos o grupos donadores de protones (como grupos aminos, hidroxilos, carboxilos, acetilenos), o grupos fuertemente electrofílicos, susceptibles a reaccionar con bases y nucleófilos no deben de estar presentes porque ocasionan la desactivación del carbanión. Este tipo de polimerización permite además polimerizar monómeros estirénicos, diénicos y algunos otros monómeros difíciles de ser polimerizados por otros medios, así como monómeros con grupos funcionales protegidos, como es el caso de los monómeros que involucran en su estructura derivados de silicio.

El grupo de solventes utilizados en polimerización aniónica es reducido, debido a la gran reactividad (basicidad y nucleofilicidad) de los iniciadores y de las especies aniónicas terminales en las cadenas presentes en la etapa de propagación⁽⁶⁴⁾. Para monómeros estirénicos y diénicos, la selección de solventes incluye alcanos, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos, algunos alquenos y ésteres. Sin embargo solventes como el tolueno promueven reacciones de transferencia de cadena, cuya importancia se incrementa al incrementarse la temperatura y la presencia de aditivos polares tal como éteres o aminas terciarias. Se ha reportado que la adición de ciertas sustancias coordinantes como éteres, 1,2 dimetoxietano y diaminas como la N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA), resulta efectiva para modificar la cinética y la estereoquímica en polimerizaciones aniónicas vinílicas o de apertura de anillo. Por ejemplo, a bajas temperaturas se han obtenido polibutadienos con una microestructura 1,2 por encima del 90%, en presencia de este tipo de sustancias.

La selección del iniciador adecuado es una cuestión muy importante en el proceso de polimerización aniónica. Dicha selección debe realizarse basándose en diferentes factores, como la reactividad específica de los monómeros y la posible ocurrencia o desarrollo de reacciones laterales indeseables. De manera general se puede decir que los iniciadores más comunes incluyen metales alcalinos (sodio y litio), radicales aniónicos formados deliberadamente con la reacción entre hidrocarburos aromáticos y metales alcalinos, compuestos alquil-litiados (n-BuLi, sec-BuLi, etc.), iniciadores funcionalizados, iniciadores difuncionales (litio-naftaleno, sodio-naftaleno, etc.) entre otros.

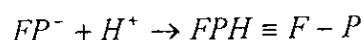
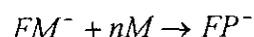
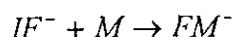
1.2. FUNCIONALIZACIÓN

Una ventaja del hecho de que en la polimerización aniónica las cadenas poliméricas retengan sus centros activos una vez que el monómero ha sido totalmente consumido, es la posibilidad de realizar reacciones controladas de terminación. Esto permite desarrollar una metodología para la síntesis de polímeros con terminaciones de cadena funcionalizadas mediante el siguiente proceso general⁽⁶⁴⁾



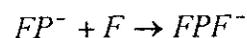
donde **I** representa al iniciador, **M** al monómero, **F** al grupo funcional y **H⁺** al protón.

Una metodología alternativa para la síntesis de polímeros funcionalizados es la utilización de especies iniciadoras funcionalizadas. Si un grupo funcional es incorporado dentro del iniciador, dicho grupo funcional permanecerá en el extremo inicial de cada molécula polimérica, como se muestra a continuación, donde **F** representa un grupo funcional cualquiera carente de hidrógenos activos⁽⁶⁴⁾.



El uso de iniciadores alquil-litiados que contienen grupos funcionales es un método muy versátil en la preparación de polímeros funcionalizados. En una polimerización aniónica, cada molécula de iniciador funcionalizado producirá una macromolécula, con el grupo funcional del iniciador en un extremo de la cadena y una especie carbaniónica activa en el otro. Así en contraste con la mayoría de los procesos de funcionalización que involucran reacciones de terminación con reactivos electrofílicos, el uso de un iniciador funcionalizado conserva el extremo aniónico de la cadena intacto, y retiene la habilidad para preparar polímeros en bloque, en estrella o con alguna arquitectura de cadena específica, manteniendo el grupo funcional al inicio de la cadena.

Una combinación de ambos mecanismos se utiliza para sintetizar polímeros telequéricos. Empleando inicialmente un iniciador funcionalizado, asegurando la presencia del grupo funcional en un extremo de la cadena, seguido por la reacción de terminación con un agente funcionalizante, para así obtener un polímero con los grupos funcionales en ambos extremos de la cadena⁽⁶⁴⁾.



1.3. REOLOGÍA

La reología es el estudio de cómo los materiales responden a una deformación y se basa en los conceptos de elasticidad y viscosidad. La elasticidad es la habilidad de un material para almacenar la energía de deformación y se relaciona con la capacidad del mismo para recuperar su forma original. La viscosidad por su parte, es una medida de la habilidad del material para resistirse al flujo y refleja la capacidad del material para disipar la energía de deformación durante el flujo. Los materiales responderán a una fuerza aplicada exhibiendo ya sea un comportamiento predominantemente viscoso, elástico, o viscoelástico, siendo éste último una combinación de ambos mecanismos.

En el caso de las mediciones reológicas, la deformación de un material se relaciona con los componentes del esfuerzo. La deformación se refiere a los cambios en las dimensiones del material con respecto a una dimensión del material sin deformar. El esfuerzo es la fuerza deformacional aplicada al material por unidad de área. En términos de la relación esfuerzo-deformación existen dos leyes fundamentales que describen el comportamiento mecánico de sólidos ideales y fluidos viscosos ideales. Para sólidos ideales, la ley de Hooke es comúnmente utilizada para relacionar esfuerzo y deformación. La ley de Hooke establece que si una deformación (de corte o extensional) es aplicada, se desarrollará un esfuerzo en el material que será directamente proporcional a la deformación; la constante de proporcionalidad se conoce como el módulo del material y es una medida de la rigidez del material o de la habilidad del mismo para resistirse a la deformación; la región en donde el módulo es independiente de la deformación se conoce como la región hookeana del material. Por otra parte la ley de Newton de la viscosidad es utilizada para describir el comportamiento mecánico de un líquido puramente viscoso; esta ley establece que el esfuerzo aplicado es proporcional a la velocidad de deformación (velocidad de corte); la constante de proporcionalidad se conoce como viscosidad y es independiente de la velocidad de corte para un fluido newtoniano⁽⁵⁰⁾.

Los polímeros fundidos y sus soluciones muchas veces exhiben lo que se conoce como comportamiento no-newtoniano, lo cual implica que la viscosidad en estos casos es una función de la velocidad de corte o de deformación. Muchos materiales poliméricos muestran un decremento en su viscosidad al incrementarse la velocidad de corte, fenómeno conocido como pseudoplasticidad o adelgazamiento por corte (shear thinning). La viscosidad puede también incrementarse con la velocidad de corte, lo que se conoce como dilatancia o engrosamiento por corte (shear thickening). Estas características de flujo se atribuyen a la naturaleza viscoelástica del material. El comportamiento de los materiales bajo condiciones de corte debe ser caracterizado para conocer más a fondo cómo va a responder el material a las condiciones específicas de procesamiento. En general, la caracterización reológica implica el estudio del flujo y la deformación de los materiales no-newtonianos empleando para las mediciones reológicas de flujos

cortantes dos métodos ampliamente conocidos, como lo son el flujo cortante y el análisis oscilatorio de pequeña amplitud⁽⁴⁷⁾.

La caracterización reológica implica el estudio del flujo y la deformación de materiales no-newtonianos tales como hule, plásticos fundidos, soluciones poliméricas, pastas, fluidos electrorreológicos, fluidos biológicos, materiales compuestos, pinturas y adhesivos. Estos materiales exhiben una variedad de propiedades reológicas tan sorprendentes que la mecánica de fluidos clásica y la elasticidad no son capaces de describir.

En la mecánica clásica, las propiedades materiales permiten definir fácilmente las ecuaciones constitutivas básicas que gobiernan el comportamiento de cada pequeño elemento material. Investigaciones posteriores en este campo, usualmente involucran la aplicación de estas ecuaciones con la ecuación de conservación de cantidad de movimiento, para flujos o deformaciones complejas⁽⁴⁷⁾.

En reología, por otro lado, las ecuaciones constitutivas para la mayoría de los materiales son desconocidas, y las que se conocen frecuentemente involucran funciones complejas; la forma de las ecuaciones para materiales viscoelásticos es tan diferente de las formas clásicas que deben de combinarse la mecánica continua con la teoría molecular, así como realizar mediciones para una gran variedad de flujos y deformaciones.

El reto de relacionar la estructura molecular o morfología con las propiedades reológicas macroscópicas de los materiales es fundamentalmente importante, en particular para estudiar plásticos fundidos, soluciones poliméricas, suspensiones o materiales compuestos. Profundizar en el conocimiento de las propiedades reológicas de dichos materiales, proporcionará mejoras en la tecnología de procesado y ayudará a la producción de nuevos materiales para aplicaciones específicas⁽³⁴⁾.

1.4. VISCOELASTICIDAD LINEAL

La información acerca de la respuesta mecánica lineal de cualquier líquido a deformaciones en condiciones tales que se siga conservando el volumen, puede ser expresada en términos de una sola función dependiente del tiempo, el módulo de relajación de esfuerzos de corte $G(t)$; esta propiedad describe la dependencia con respecto al tiempo del esfuerzo de corte $\sigma(t)$ posterior a una deformación cortante γ_0 , como se observa en la Figura 1.4-1. Si γ_0 es lo suficientemente pequeña, el esfuerzo en cualquier tiempo posterior es directamente proporcional a la deformación⁽⁴⁹⁾.

$$\sigma(t) = G(t)\gamma_0$$

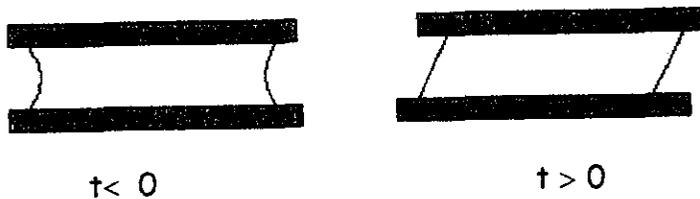


Figura 1.4-1 un simple paso de deformación cortante

En sistemas con una historia de deformaciones de corte suficientemente lentas o pequeñas, el esfuerzo y la deformación están relacionadas a través de $G(t)$. Para una historia simple de deformación $\gamma(t)$, se cumple:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-s) \frac{d\gamma(s)}{ds} ds$$

A nivel molecular esto significa que la perturbación fuera del equilibrio es siempre tan pequeña que las respuestas a impulsos de deformación anteriores son aditivas.

Por otro lado el módulo dinámico complejo en función de la frecuencia de deformación, $G^*(\omega)$, se expresa en términos de los módulos de pérdida, $G''(\omega)$, y de almacenamiento, $G'(\omega)$; los cuales se determinan comúnmente mediante experimentos de corte oscilatorio en condiciones de estado estacionario donde $G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega)$. Estas cantidades están relacionadas con $G(t)$ a través de la función de deformación, $\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t)$

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt$$

donde

$$G(0) = G'(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} G''(\omega) d \ln(\omega)$$

Similarmente para la respuesta al estado estacionario a una velocidad de corte $\dot{\gamma}$ pequeña y constante se cumple que

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

$$J_e^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \int_0^{\infty} tG(t)dt = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2}$$

donde η_0 es la viscosidad a corte cero, que viene a ser el cociente entre el esfuerzo de corte de estado estacionario y la velocidad de corte, y J_e^0 la capacitancia a corte cero, que es el cociente entre la deformación total recuperable dividida entre el esfuerzo de corte, en condiciones de estado estacionario. Tanto η_0 , como J_e^0 , son propiedades que dependen de la dinámica lenta. Su producto es en realidad un tiempo de relajamiento medio que caracteriza esta dinámica

$$\tau_m = \eta_0 J_e^0 = \frac{\int_0^{\infty} tG(t)dt}{\int_0^{\infty} G(t)dt}$$

En soluciones de cadenas lineales entrelazadas, $G(t)$ se separa en dos diferentes grupos de relajamientos, la región de transición a tiempos cortos y la región terminal a tiempos largos (Figura 1.4-2). La separación comienza a aparecer a ciertas longitudes de cadena para después ampliarse rápidamente al incrementarse la longitud de cadena. El módulo observado a tiempos intermedios, el módulo de meseta G_N^0 , es independiente de la longitud de cadena, pero depende del tipo de especie polimérica en cuestión y de su concentración. La escala de tiempo de la región terminal es determinada por τ_m .

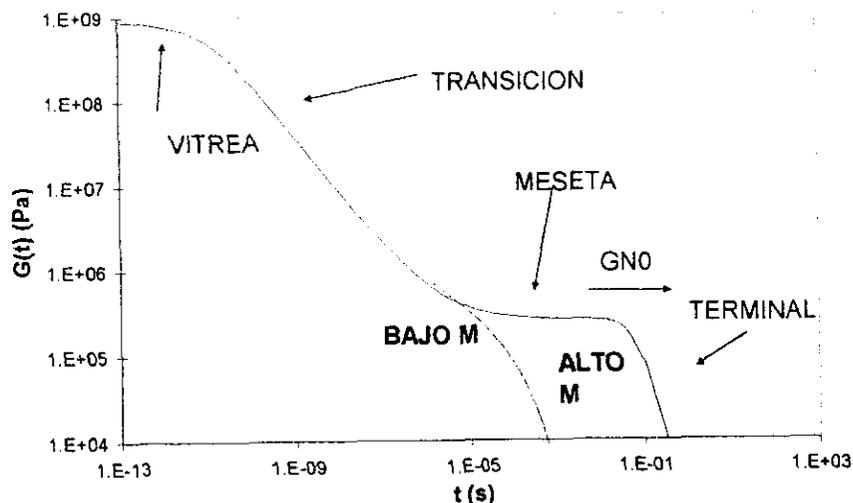


Figura 1.4-2 Representación de la curva maestra para el módulo de relajación de esfuerzos de corte para soluciones concentradas y fundidos de polímero.

En el dominio de la frecuencia, como se puede observar en la Figura 1.4-3, el pico a bajas frecuencias en $G''(\omega)$, denominado G_m'' , se presenta a una frecuencia

ω_m , y marca la localización de la región terminal. A lo largo de la región de la meseta $G'(\omega)$ es casi constante, mientras que $G''(\omega)$ pasa por un mínimo. Ambos vuelven a aumentar al encontrar la región de transición. El módulo de meseta sirve ciertamente como el módulo inicial para la región terminal; su valor puede ser estimado, ya sea por el valor prácticamente constante de $G'(\omega)$ a frecuencias intermedias, o mediante la resolución del área bajo el pico terminal de pérdida.

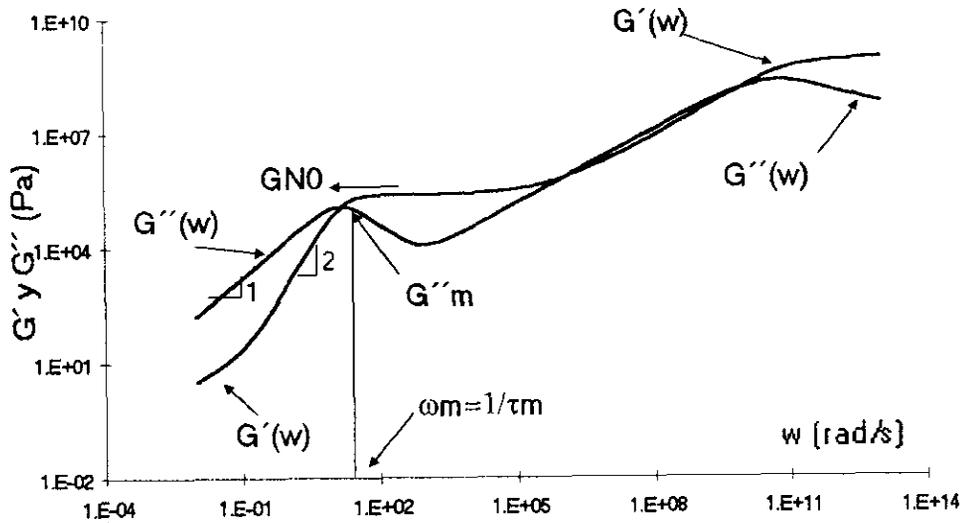


Figura 1.4-3 Representación de la curva maestra para el módulo dinámico a altas concentraciones de polímero.

Salvo algunas excepciones, un cambio en la temperatura únicamente recorre la escala de tiempo de la zona terminal. La forma de la curva de respuesta permanece igual, y la escala del módulo, en el peor de los casos, cambia ligeramente. Esta propiedad de superposición tiempo-temperatura es utilizada extensivamente para reducir datos obtenidos a diferentes temperaturas a una curva maestra reportada a alguna temperatura de referencia convenientemente seleccionada T_0 . Así por ejemplo,

$$G(t) = b_T G_0 \left(\frac{t}{a_T} \right)$$

donde $G(t)$ y $G_0(t)$ son los módulos de relajamiento a las temperaturas T y T_0 . Como será mencionado posteriormente, la dependencia con la temperatura está contenida completamente en los factores de corrimiento de tiempo, a_T , y módulo, b_T , ($a_T = b_T = 1$ a T_0). Cuando la expresión anterior representa adecuadamente los datos experimentales, se dice que el comportamiento del material es termorreológicamente simple y la dependencia con la temperatura de todas las propiedades viscoelásticas estará determinada por a_T y b_T . Debido a que G_N^0 , G_m'' y J_e^0 dependen solamente de b_T , son prácticamente insensibles a la temperatura. Por otro lado, propiedades tales como η_0 , ω_m y τ_m , dependen fuertemente de la temperatura a través de a_T .

1.5. ANÁLISIS OSCILATORIO DE PEQUEÑA AMPLITUD (OSCILACIONES SINUSOIDALES)

Uno de los métodos utilizados comúnmente para caracterizar el comportamiento reológico de un material consiste en un análisis mecánico-dinámico en el cual se aplica una deformación oscilatoria a la muestra a analizar y se mide el esfuerzo sinusoidal resultante⁽⁵⁰⁾. Como se mencionó anteriormente, los límites de la respuesta esfuerzo-deformación son el sólido hookeano, que representa un material 100% elástico; y un fluido newtoniano ideal, que representa un material 100% viscoso. La figura 1.5-1 muestra las ondas de esfuerzo y deformación durante la oscilación para materiales completamente viscosos y completamente elásticos.

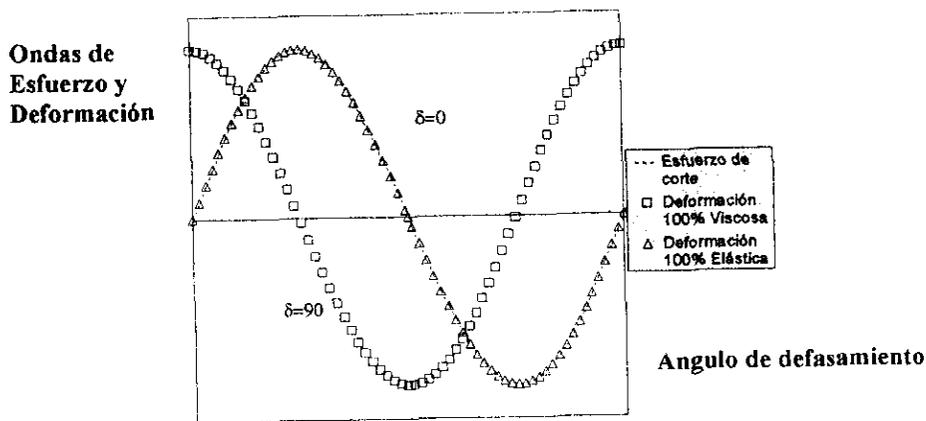
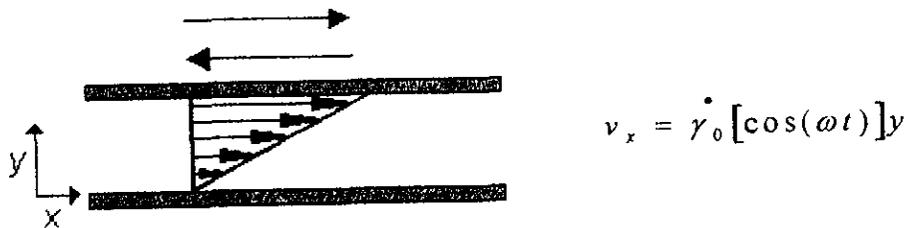


Figura 1.5-1 Relación de las ondas de esfuerzo y deformación durante la oscilación.

La mayoría de los polímeros fundidos y sus soluciones no manifiestan estos comportamientos ideales, sino manifiestan un comportamiento localizado entre estos dos límites, por lo que son denominados viscoelásticos. Para el caso de una prueba oscilatoria, la figura 1.5-2 representa el campo de flujo y las funciones materiales correspondientes.



$\dot{\gamma}_0$ = amplitud de la velocidad de deformación; ω = frecuencia angular

Funciones Materiales	Ecuaciones
$\eta'(\omega), \eta''(\omega)$	$\tau_{yx} = -\eta' \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = -\eta'' \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t)$
$G'(\omega) = \eta'' \omega,$	$\tau_{yx} = -G' \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) = -G'' \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$
$G''(\omega) = \eta' \omega$	

Figura 1.5-2 Flujo dinámico oscilatorio.

Después de pocos ciclos de haberse iniciado la deformación (en algunos casos casi instantáneamente), el esfuerzo oscilará también de manera sinusoidal con la misma frecuencia que la onda de deformación, pero en general estará desplazado un ángulo de fase δ . Esto se ilustra en la figura 1.5-3 y se expresa matemáticamente de la siguiente forma⁽⁵⁰⁾:

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \\ \tau &= \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta)\end{aligned}$$

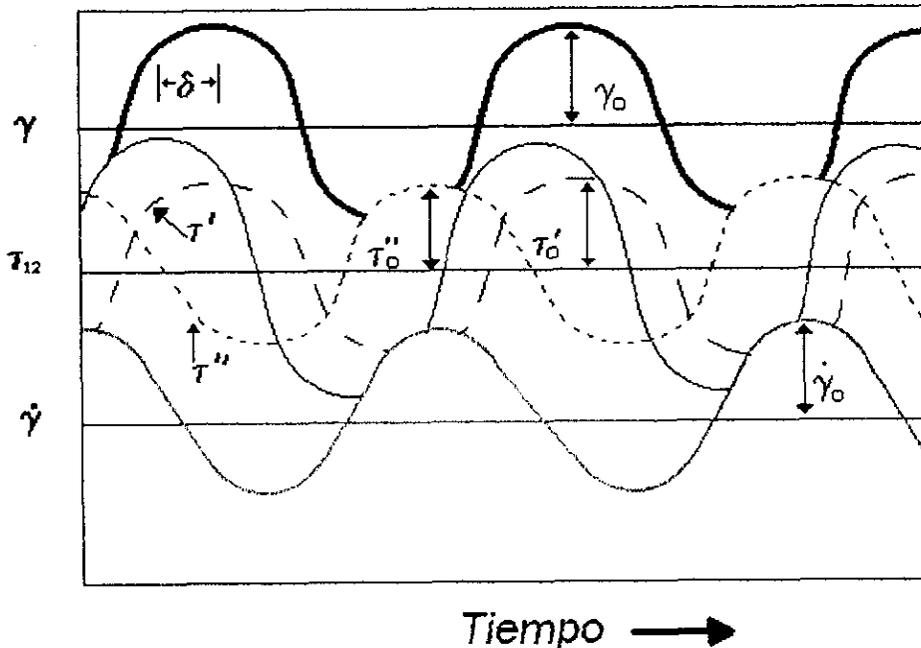


Figura 1.5-3 La onda de deformación cortante oscila sinusoidalmente, y produce una respuesta sinusoidal del esfuerzo, desfasada por una cantidad δ . Para su análisis, la onda de esfuerzo se separa en dos ondas: τ' en fase con γ , y τ'' con 90° fuera de fase. Nótese que τ'' se encuentra en fase con la onda de la velocidad de deformación $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$.

Estos datos son analizados descomponiendo la onda de esfuerzo en dos ondas de la misma frecuencia, una en fase con la onda de deformación ($\text{sen } \omega t$), y la otra 90° fuera de fase con respecto a esta onda ($\text{cos } \omega t$). De esta manera,

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0' \text{sen}(\omega t) + \tau_0'' \text{cos}(\omega t)$$

Con sustituciones trigonométricas y un poco de álgebra, se puede mostrar que el valor de la tangente del ángulo de desfaseamiento se obtiene directamente mediante la siguiente expresión:

$$\tan \delta = \frac{\tau_0''}{\tau_0'}$$

Esta descomposición sugiere dos módulos dinámicos: El módulo en fase o módulo elástico, llamado también módulo de almacenamiento:

$$G' = \frac{\tau_0'}{\gamma_0}$$

Y el módulo fuera de fase o módulo viscoso, llamado también módulo de pérdida:

$$G'' = \frac{\tau_0''}{\gamma_0}$$

Se puede observar que esto permite relacionar ambos módulos mediante la $\tan \delta$ definida anteriormente

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

La notación de prima y bi-prima debe su origen a la notación de los números complejos:

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$

$$\text{donde } \rightarrow i = \sqrt{-1}$$

Así, se puede representar a γ como la parte imaginaria del número complejo $\gamma_0 e^{i\omega t}$ y de la misma forma $\tau' = \text{Im}[\tau_0 e^{i\omega t}]$ y $\tau'' = \text{Re}[\tau_0 e^{i\omega t}]$; siendo Im y Re las cantidades correspondientes a las partes imaginaria y real del número complejo mencionado antes. De esta manera se define el módulo complejo G^* tal que

$$\tau_0 = |G^*| \gamma_0$$

donde G^* es un número complejo con G' y G'' como sus partes real e imaginaria, respectivamente.

$$G^* = G' + iG''$$

O también

$$\tau = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t)$$

Sin embargo, físicamente no hay nada "imaginario" en G'' ; de hecho es una medida de la energía disipada, E_D , en cada ciclo de deformación por unidad de volumen.

$$E_D = \pi G'' \gamma_0^2$$

Algunas veces lo que se reporta es la magnitud del módulo complejo

$$|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$$

Otra forma de analizar los mismos experimentos es en términos de una velocidad de deformación sinusoidal. En este caso se define una función material de viscosidad dinámica. Esta forma es conveniente cuando se trata del análisis de líquidos, sin embargo se puede pasar de una a otra forma de manera sencilla. Simplemente hay que tener en cuenta que la velocidad de deformación es la derivada de la pequeña deformación aplicada, de donde se obtiene,

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$$

Si se descompone nuevamente el esfuerzo, el valor de τ'' se encontrará en fase con la onda de la velocidad de deformación, como se muestra anteriormente en la figura 1.5-3. La viscosidad dinámica, η' , se define como el cociente del esfuerzo viscoso, τ_0'' , y la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}_0$, como se muestra a continuación

$$\eta' = \frac{\tau_0''}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega}$$

Se puede definir, al igual que se hizo con el módulo, una parte elástica que representaría la viscosidad compleja, η'' :

$$\eta'' = \frac{\tau_0'}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G'}{\omega}$$

Y la viscosidad compleja se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$\eta^* = \eta' - i\eta''$$

Nuevamente su magnitud es la que comúnmente se reporta, la cuál se expresa como

$$|\eta^*| = (\eta'^2 - \eta''^2)^{1/2} = \left[\left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{\omega} |G^*|$$

1.6. SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA

La dependencia de la viscosidad con la temperatura puede ser sumamente importante en el análisis de las propiedades reológicas de un material⁽⁵⁰⁾. Para casi todos los líquidos, la viscosidad decrece al incrementarse la temperatura y disminuir la presión. Un modelo empírico útil para evaluar la viscosidad a corte cero considerando ambos efectos es

$$\eta_0 = K_1 e^{bT} e^{aP}$$

Esta ecuación es relativamente fácil de utilizar para resolver problemas de flujo y es válida sobre un intervalo de temperatura de alrededor de 50 K y un cambio de presión de 1 Kbar para el caso de polímeros. Valores típicos de b , se localizan entre -0.03 K^{-1} para poliolefinas y -0.1 K^{-1} para poliestireno, con $a=1-4 \text{ Kbar}^{-1}$ para los mismos materiales. Otra relación válida para un intervalo amplio de temperaturas es la ecuación de Andrade-Eyring⁽⁵⁰⁾

$$\eta_0 = K_2 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$$

la cual se derivó de la hipótesis de que moléculas pequeñas se mueven buscando sitios o agujeros desocupados dentro del medio; ha probado ser útil para describir el comportamiento de líquidos de moléculas pequeñas ($E_\eta=10-30 \text{ KJ/mol}$). Los polímeros fundidos también obedecen esta ecuación a temperaturas muy por encima de su temperatura de transición vítrea; en estos casos, la viscosidad se relaciona con saltos o desplazamientos sucesivos de segmentos de cadena. E_η varía entre 25 KJ/mol para polietileno, 60 KJ/mol para poliestireno, y 85 KJ/mol para policarbonato y policloruro de vinilo. La introducción de ramificaciones en la cadena polimérica parece incrementar al doble estos valores. Cerca de la temperatura de transición vítrea de polímeros, E_η disminuye, lo cual ha sido explicado en función del volumen libre extra creado por la expansión térmica, lo que condujo a la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF)⁽⁵⁰⁾, la cual describe la dependencia de la viscosidad a una temperatura en términos de la viscosidad del material en cuestión, η_r , a alguna temperatura de referencia T_r .

$$\log \frac{\eta_r T_r \rho_r}{\eta_r T \rho} = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} = \log(a_T)$$

El cambio en temperatura multiplicado por la densidad $T_r \rho_r / T \rho$ es pequeño y comúnmente ignorado. Típicamente T_r se escoge como la temperatura de transición vítrea; se ha comprobado que para muchos polímeros $C_1=17.44$ y $C_2=51.6 \text{ K}$. Van Krevelen⁽⁵⁰⁾ reportó en 1976 un mejor ajuste utilizando $T_r = T_g + 43 \text{ K}$ y $C_1=8.86$ y $C_2=101.6 \text{ K}$, además de mostrar que esta ecuación es mucho más útil para polímeros amorfos en las cercanías de su temperatura de transición vítrea, mientras que la forma original de la ecuación WLF parece ser más satisfactoria para $T > T_g + 100 \text{ K}$.

La ecuación de WLF se ha utilizado comúnmente para crear curvas maestras de datos viscoelásticos. Esto surge debido a que los datos obtenidos de

experimentos viscoelásticos cubren tan solo, en el mejor de los casos, de 3 a 5 décadas de tiempo. Sin embargo, para describir completamente una propiedad viscoelástica, tal como $G(t)$, usualmente se necesita un intervalo más amplio. Esto se puede lograr agrupando datos a diferentes temperaturas y superponiéndolos a una temperatura de referencia. Esta idea descrita anteriormente para la viscosidad es válida para cualquier función viscoelástica, por ejemplo

$$\log \frac{G(t, T) T_r \rho_r}{G(t, T_r) T \rho} = \frac{-C_1 (T - T_r)}{C_2 + T - T_r} = \log(a_T)$$

Donde los valores de las constantes varían de acuerdo a la especie polimérica. La dependencia con la temperatura de las propiedades de flujo de polímeros fundidos se puede correlacionar con información estructural de estos materiales.

Así como con todos los líquidos, las viscosidades de polímeros fundidos disminuyen al incrementarse la temperatura. Sin embargo, la forma de esta dependencia con la temperatura es compleja. A temperaturas elevadas muy por encima de la temperatura de transición vítrea, la viscosidad puede seguir una relación exponencial del tipo propuesta por Andrade y Eyring. En este caso, la viscosidad está gobernada por las barreras al deslizamiento relativo de los planos moleculares. Para materiales fundidos por encima de su temperatura de transición vítrea, la ecuación WLF es usualmente utilizada, seleccionando arbitrariamente el valor de T_r . Esta ecuación constituye la base del procedimiento de corrimiento horizontal de las propiedades viscoelásticas lineales en la superposición tiempo-temperatura.

Desde un punto de vista molecular, se considera que cada módulo y tiempo de relajamiento asociado a un modo configuracional de la cadena polimérica (cualquiera de las configuraciones que la cadena puede tomar) dependerán de una temperatura absoluta $T^{(51)}$. Más aún, el tipo de dependencia es similar para cada valor de módulo o tiempo de relajamiento, lo que significa que en una gráfica de tipo log-log, un cambio en temperatura cambiará G' y G'' de manera similar a lo largo del eje de frecuencia. El módulo se modificará a través de su dependencia con la temperatura y la densidad por medio de la concentración. El cambio a lo largo del eje vertical es muchas veces despreciable, ya que un incremento en temperatura disminuye tanto el módulo como la densidad y estos dos efectos se contrarrestan, por lo menos parcialmente. Así, las curvas de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ obtenidas a diferentes temperaturas pueden superponerse mediante un cambio en el eje de la frecuencia, como se observa en la Figura 1.6-1.

La superposición tiempo-temperatura aplica para muchos materiales poliméricos. Las desviaciones a este principio son difíciles de encontrar, salvo en casos cercanos a la temperatura de transición vítrea. En soluciones diluidas, la calidad del solvente, es decir, la fuerza de las interacciones del solvente con el polímero, puede llegar a ser función de la temperatura, por lo que la superposición tiempo-temperatura no siempre se puede llevar a cabo para este tipo de sistemas.

Aquellos fluidos para los cuales G' y G'' a diferentes temperaturas se superponen son denominados termorreológicamente simples. La simplicidad termorreológica se puede utilizar en la medición de G' y G'' en función de la frecuencia. De acuerdo con factores experimentales, existen límites inferiores y superiores en los valores de frecuencia de una medición viscoelástica; frecuencias mayores al máximo se pueden obtener disminuyendo la temperatura, esto es, cambiando la respuesta a altas frecuencias, hasta una frecuencia lo suficientemente baja para ser medida en el laboratorio. De igual forma, la respuesta a bajas frecuencias puede ser obtenida dentro de un intervalo medible, aumentando la temperatura. Las curvas maestras obtenidas, suelen tener como abscisa a la frecuencia reducida ωa_T , que es la frecuencia obtenida mediante el corrimiento horizontal de a_T . Debido a que la relajación es un proceso activado térmicamente, a_T es una función exponencial del inverso de la temperatura, excepto cerca de la temperatura de transición vítrea, donde presenta una dependencia mayor. No solamente las propiedades viscoelásticas lineales muestran superposición tiempo-temperatura, todos los datos de viscosidad de corte, primera diferencia de esfuerzos normales, recuperación elástica, etc., han sido medidos a otras temperaturas y han mostrado superposición al aplicarles factores apropiados de corrimiento no-lineales ⁽⁵¹⁾.

La simplicidad termorreológica reduce enormemente las dificultades para caracterizar líquidos poliméricos. Una vez determinados los factores de corrimiento, los estudios reológicos de materiales termorreológicamente simples pueden ser conducidos a una sola temperatura. Además, una vez encontrada una ecuación constitutiva aplicable al material en cuestión a la temperatura de prueba, puede describirse su comportamiento a cualquier temperatura, haciendo cada tiempo de relajamiento proporcional a los factores de corrimiento.

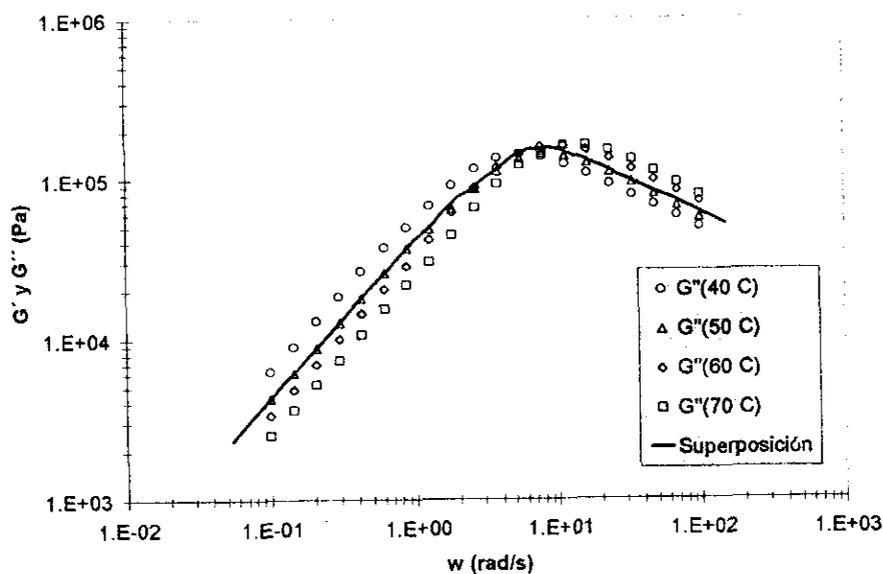


Figura 1.6-1 Superposición tiempo-temperatura.

1.7. PRESENCIA DE ENTRELAZAMIENTOS Y SIGNIFICADO DE ALGUNAS VARIABLES REOLÓGICAS.

El comportamiento viscoelástico de un polímero fundido o solución es un reflejo de los procesos dinámicos que se llevan a cabo a nivel molecular⁽⁴⁹⁾. Estos procesos son conducidos por movimientos brownianos, y gobiernan la difusión así como la conformación, orientación y rearreglo de cadenas. La respuesta mecánica y la relajación molecular de esta manera van de la mano. Aquellas propiedades que dependen de movimientos de cadena a gran escala, resultan fuertemente determinadas por la arquitectura molecular (longitud de cadena, presencia de ramificaciones, etc.) a cualquier nivel de concentración de polímero.

A altas concentraciones de polímero la respuesta adquiere características especiales, las cuales han sido atribuidas a la presencia de entrelazamientos de cadenas. Los efectos de dichos entrelazamientos son comunes para todas las especies poliméricas y parecen derivarse simplemente de las restricciones topológicas, que implican que cada cadena se debe mover de tal forma que nunca cruce a través del contorno formado por la cadena principal correspondiente a otras cadenas del sistema (incruzabilidad). Por debajo de cierta longitud de cadena, dependiente tanto de la concentración de la muestra como de las especies poliméricas en cuestión, la restricción topológica (provocada por la incruzabilidad) disminuye la velocidad de los rearreglos conformacionales a gran escala: sin embargo, los movimientos de cadena locales, permanecen prácticamente sin afectarse. De esta manera, las interacciones de los entrelazamientos dominan todas las propiedades que son función básicamente de movimientos de cadena de gran escala. Estas interacciones aumentan su importancia al incrementarse la longitud de cadena y la concentración del medio, y parecen determinar una serie de leyes generales de acuerdo con la relación que existe entre la arquitectura y composición de la cadena y las propiedades de flujo⁽⁴⁹⁾.

En la actualidad existe buen conocimiento de la conformación de equilibrio que adquieren las cadenas de líquidos poliméricos concentrados, al menos en las escalas de distancia involucradas en dichas conformaciones, las cuales resultan ser grandes comparadas con el tamaño de un motivo estructural. Los volúmenes impedidos de las cadenas se interpenetran de manera extensiva y las interacciones intramoleculares de los volúmenes excluidos son disminuidas efectivamente. Las cadenas de esta manera asumen sus dimensiones de solvente theta. En estas condiciones se puede utilizar un modelo estadístico de sucesión aleatoria de pasos (random walk), y la distribución de las conformaciones a gran escala estará gobernada tan solo por la arquitectura molecular y por relaciones características de cada especie.

Dadas estas premisas, un polímero sin diluir o una solución concentrada de éste, se asemeja probablemente a una madeja al azar constituida por contornos de cadena, en donde cada cadena sigue una trayectoria tortuosa a través de una masa enredada de las cadenas que lo rodean, como se observa en la figura 1.7-1.

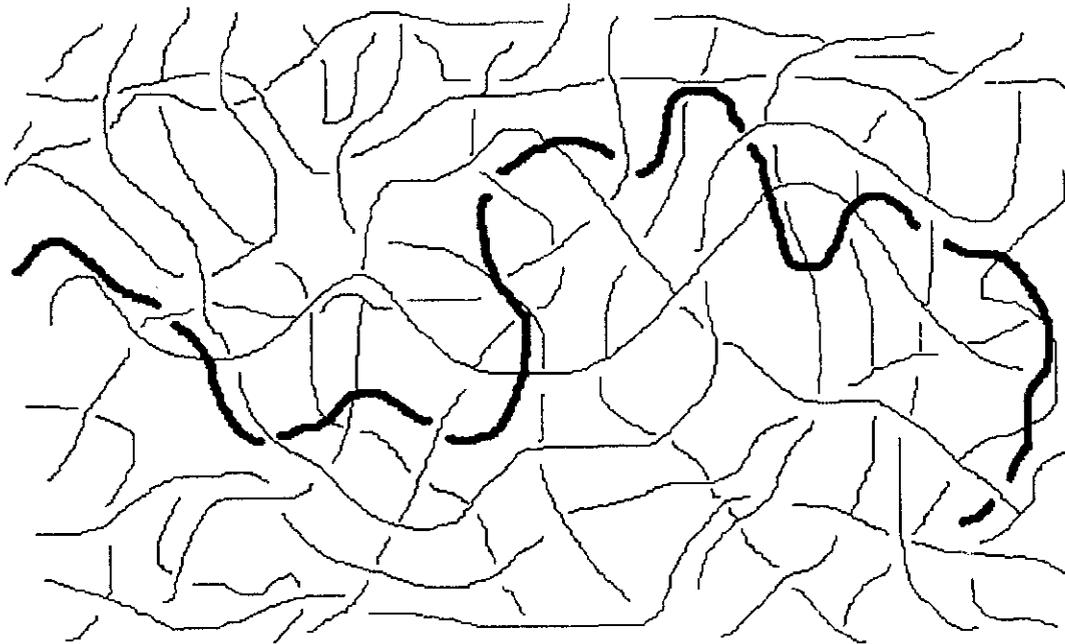


Figura 1.7-1 Una cadena polimérica entrelazada y sus alrededores.

Localmente, por ejemplo, a la escala de un motivo estructural, las propiedades y la estructura física son casi totalmente independientes de la arquitectura molecular. Esto se aplica dentro de algún intervalo de concentraciones, incrementándose el espaciado entre las cadenas simplemente con la dilución, hasta que se logra alcanzar un régimen en el cual se ha disminuido de manera importante el traslape de cadenas. Es en este momento cuando se alcanza el régimen semidiluido, en donde las dimensiones de cadena se empiezan a incrementar; esta transición ocurre, probablemente de manera gradual y se ha estimado alrededor de concentraciones de polímero entre 10-25 % ⁽⁴⁹⁾.

La dinámica de las cadenas a altas concentraciones es en realidad mucho más complicada; como en el caso de una solución diluida, los movimientos elementales de las cadenas son probablemente rotaciones cooperativas de enlaces, con detalles específicos y velocidades particulares para cada especie y para cada ambiente local. Con el paso del tiempo, estos movimientos elementales tienen un efecto acumulativo que consiste en relajar la correlación de una determinada conformación de cadena con conformaciones de cadena anteriores, en distancias progresivamente mayores a lo largo de la cadena. Conducida por estos rápidos y elementales movimientos, cada molécula cae de una conformación a gran escala a otra.

En el presente trabajo se dará mayor importancia a aquellas propiedades que dependen de las conformaciones de cadena a gran escala, es decir de la dinámica lenta de este tipo de sistemas. Los movimientos elementales de menor escala son sin embargo importantes para determinar la escala de tiempo, pero los detalles precisos de estos movimientos simplemente se promedian a medida que la

relajación se propaga a distancias de cadena mayores. El efecto de los movimientos locales sobre la dinámica de estos sistemas se puede representar mediante un parámetro empírico, la movilidad monomérica aparente, o su recíproco, el coeficiente de fricción monomérico.

Una solución concentrada o un fundido de polímero se supone comportar localmente como un fluido newtoniano. Cada molécula se mueve como se movería su correspondiente cadena de Rouse⁽⁵⁰⁾ si se sujetara a la restricción de que no pudiese cruzar los contornos de las otras cadenas del medio. De esta manera, analizando el problema desde sus premisas básicas, la ilustración elemental de la dinámica de una solución concentrada de polímero, es aquella correspondiente a una colección altamente traslapada de cadenas de Rouse incruzables. Cada cadena moviéndose de manera aleatoria en un medio localmente viscoso el cual es permeado por una madeja de contornos incruzables, cada uno de los cuales se encuentra igualmente en movimiento. Los movimientos locales no son prácticamente afectados por la incruzabilidad, debido a que ellos involucran solamente distancias de cadena pequeñas. Los movimientos a gran escala, por su parte, son afectados fuertemente, debido a que las cadenas deben difundirse para lograr adquirir completamente nuevas conformaciones⁽⁴⁹⁾.

Módulo de Meseta (Plateau Modulus) G_N^0

En polímeros sin diluir el módulo de meseta G_N^0 es esencialmente una constante característica de las especies, siendo prácticamente independiente de la longitud de cadena y poco sensible a un cambio en la temperatura. Valores bien establecidos para algunas especies, se pueden encontrar en la Tabla 1.7-1.

Tabla 1.7-1. G_N^0 para algunos polímeros⁽⁴⁹⁾.

Especies poliméricas	T (°C)	G_N^0 (MPa)	M_e (g/gmol)
Polietileno	190	2.2	1300
1,4-Poli(isopreno) hidrogenado	50	1.2	1800
1,4-Polibutadieno	25	1.1	1900
1,2-Polibutadieno	25	0.62	3600
1,4-Poli(isopreno)	25	0.35	6300
Poli(isobutileno)	25	0.25	8900
Poli(dimetil siloxano)	25	0.24	10000
Poliestireno	160	0.18	19500

Sin embargo, existen casos específicos en donde algunas especies presentan ligeros cambios en el valor de G_N^0 al presentarse diferencias significativas en el peso molecular. De la teoría de viscoelasticidad lineal, el valor de G_N^0 puede ser relacionado con el llamado peso molecular entre entrelazamientos M_e que es un

peso molecular aparente de las uniones temporales de la red polimérica formada por los entrelazamientos de cadenas:

$$M_e = \frac{\rho\phi RT}{G_N^0}$$

donde ρ es la densidad del polímero sin diluir, ϕ es la fracción en volumen de polímero, R es la constante universal de los gases y T la temperatura. La variación observada para diferentes especies puede ser utilizada para expresar los datos en términos de la longitud de entrelazamientos L_e , pero aún aquí los valores varían dentro de un intervalo relativamente amplio (15-60 nm).

La variación de G_N^0 con la concentración ha sido determinada para varias especies. Se ha encontrada una importante dependencia general de tipo ley de potencias sobre la fracción volumen como se observa en la figura 1.7-2⁽⁴²⁾.

$$G_N^0 \propto \phi^d$$

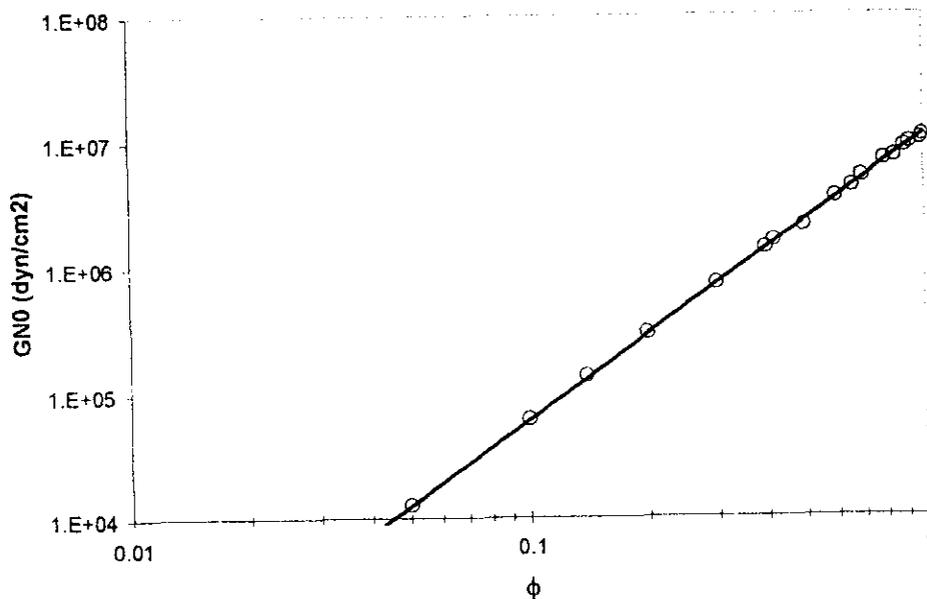


Figura 1.7-2 G_N^0 contra concentración para soluciones de 1,4-Polibutadieno. El exponente de Ley de potencias es 2.26 en este caso⁽⁴⁹⁾.

La variación parece ser un poco más fuerte que una variación cuadrática ($2.1 < d < 2.3$, dependiendo de las especies), insensible a la temperatura e independiente de la selección en el disolvente. Sin embargo, aún no se cuenta con suficiente información de G_N^0 en solventes theta. Esta dependencia parece aplicar incluso en valores tan bajos como $\phi = 0.1$, sin embargo la resolución presente en las dispersiones terminales y de transición es complicada a menos que las cadenas sean extremadamente largas. Basándonos en la idea que G_N^0 es proporcional a la densidad de contactos binarios, uno esperaría que $d = 2$. La presencia de una potencia un poco mayor no ha sido explicada del todo. Una predicción de que $G_N^0 \propto \phi^{2.25}$ para soluciones semidiluidas, se encuentra bastante cerca de las

observaciones, sin embargo las bases teóricas para este resultado a altas concentraciones siguen siendo cuestionables.

La evaluación de G_N^0 para polímeros ramificados es particularmente difícil debida a que las ramificaciones amplían la dispersión terminal. Sin embargo los datos existentes sugieren que G_N^0 sufre, en el peor de los casos, un pequeño cambio por la presencia de ramificaciones largas en la cadena. Algunos valores de G_N^0 han sido estimados para algunas especies de acuerdo a las contribuciones topológicas de una red entrecruzada sobre el módulo de equilibrio. Dichas observaciones parecen soportar la idea de que G_N^0 es una propiedad fundamental de las especies la cual se mantiene para varios tipos de arquitectura, refleja el impedimento topológico provocado por la incruzabilidad y varía de manera general con la concentración de polímero⁽⁴⁹⁾.

La variación observada de G_N^0 con las especies poliméricas se puede explicar hasta cierto punto, si se considera el comportamiento mecánico de un líquido hipotético completamente constituido por resortes o cadenas moleculares incruzables unas con otras, las cuales además son muy delgadas, extremadamente largas y localmente flexibles. El valor de G_N^0 para este fluido debe reflejar tan solo la interacción entre las cadenas que resultan de la incruzabilidad, y como en el caso de la densidad de entrecruzamiento para una cadena de hule, G_N^0/kT debe ser una medida del número de interacciones por unidad de volumen. Esta densidad de interacción ciertamente debe depender de la longitud total de la cadena por unidad de volumen. La concentración de la longitud del contorno de las cadenas es νL_0 , siendo ν el número de resortes o cadenas por unidad de volumen y L_0 la longitud de las cadenas. Si éstas fueran en realidad las únicas variables, la relación entre G_N^0/kT y νL_0 debería estar determinada solamente por consideraciones de tipo dimensional. La forma resultante sin embargo,

$$\frac{G_N^0}{kT(\nu L_0)^{3/2}} = \text{constante}$$

proporciona una dependencia de concentración de $G_N^0 \propto \phi^{3/2}$, que difiere del exponente experimental de $2.1 < d < 2.3$. Con estos resultados se puede deducir que debe existir forzosamente al menos otra variable en el problema. Una selección natural ha sido tomar la longitud de paso de Kuhn A , que caracteriza la flexibilidad local de la cadena y por tanto la distribución de conformaciones presentes. Tanto la concentración de la densidad de interacción como aquella de la longitud del contorno, pueden hacerse adimensionales con A , y su relación puede escogerse de manera que concuerde con la dependencia de ley de potencias observada para la concentración. El resultado,

$$\frac{G_N^0 A^3}{kT} = K(\nu L_0 A^2)^d$$

es comparado con datos para diferentes especies poliméricas sin diluir, como se observa en la figura 1.7-3. En dicha figura, se observa que existe una dispersión

considerable de los datos presentados, sin embargo, puede probarse que los datos son razonablemente consistentes con una dependencia cuadrática o ligeramente mayor. Para $d = 2$, se obtiene un valor promedio para la constante $K = 0.011$.

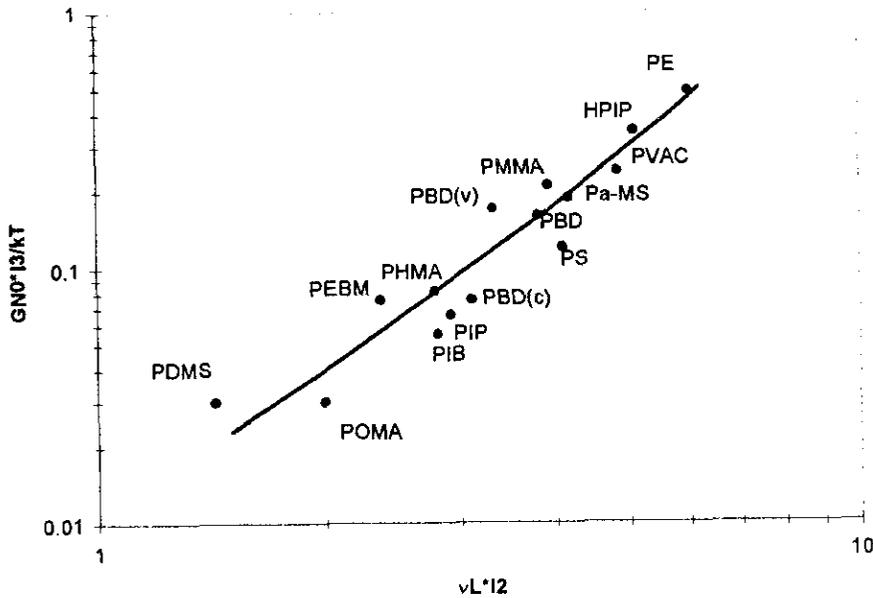


Figura 1.7-3 G_N^0 contra concentración de longitud de contorno para varias especies poliméricas en estado sin diluir⁽⁴⁹⁾.

De esta manera, la dependencia de G_N^0 con respecto a la concentración y al tipo de especies poliméricas, se puede interpretar como una manifestación de una ley un poco más general que relacione las interacciones entre los entrelazamientos y las restricciones topológicas de la incruzabilidad.

Viscosidad y Capacitancia a corte cero: η_0 y J_e^0

Utilizando el modelo de Rouse⁽⁵⁰⁾ se puede analizar la importancia de η_0 y J_e^0 en la dinámica de un sistema entrelazado, así como su relación con las propiedades macroscópicas del sistema. El coeficiente de difusión, D_r , para cadenas no interactuantes está dado por⁽⁴⁹⁾

$$D_r = \frac{kT}{n\zeta_0}$$

donde ζ_0 es el coeficiente de fricción monomérico, y n es el número de motivos estructurales en la cadena. Se observa que $D_r \propto M^{-1}$, siendo el coeficiente de fricción molecular $n\zeta_0$. El módulo de relajación de esfuerzo por unidad de volumen para una solución de cadenas lineales no interactuantes de tipo Rouse se encuentra descrito por la siguiente expresión⁽⁴⁹⁾

$$G_r(t) = \nu kT \sum_{p=1}^{p_m} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_r}\right)$$

en la cual se puede expresar la cantidad τ_r

$$\tau_r = \frac{n\zeta_0 \langle R^2 \rangle}{6\pi^2 kT}$$

que es el tiempo de relajamiento de Rouse, y $\langle R^2 \rangle$ es la distancia media cuadrática de extremo a extremo de las cadenas ($\langle R^2 \rangle = L_0 A$). Tanto n como $\langle R^2 \rangle$ son proporcionales a la longitud de cadena así que $\tau_r \propto M^2$.

Cada valor de p especifica uno de los modos normales de la cadena. Cualitativamente τ_r/p^2 será el tiempo de relajamiento para el equilibrio de una conformación sobre una distancia de cadena de L_0/p . El límite superior p_m indica un punto de corte a tiempos pequeños, y es dependiente de cada especie. Antes de que el tiempo sea $t \sim \tau_r/p_m^2$, correspondiendo al equilibrio sobre distancias menores a L_0/p_m , la respuesta será sensible al tipo de especie polimérica. A pesar de que las ecuaciones planteadas anteriormente son exactas para cadenas de tipo Rouse tan solo en el límite $p_m \rightarrow \infty$, son lo suficientemente precisas para discutir propiedades que dependan principalmente de la dinámica lenta de cadenas, incluso para valores modestos de p_m . La cadena de Rouse es un modelo con un solo parámetro de ajuste, y permite determinar la dinámica lenta de fluidos, tan sólo el coeficiente de fricción molecular $n\zeta_0$ debe de ser establecido en experimentos dinámicos por separado. Este modelo con el uso de la viscoelasticidad lineal propone las siguientes ecuaciones para η_0 y J_e^0 (49),

$$\begin{aligned} (\eta_0)_r &= \frac{m\zeta_0 S^2}{6} \propto M \\ (J_e^0)_r &= \frac{2}{5} \frac{1}{kT} = \frac{2}{5} \frac{M}{cRT} \end{aligned}$$

en donde $S^2 = \langle R^2 \rangle / 6$, es el radio de giro medio cuadrático de las cadenas.

Las observaciones experimentales sobre cadenas lineales sin diluir se representan en la figura 1.7-4. Por debajo de M_c el comportamiento de la viscosidad corresponde bastante bien con el modelo de Rouse, tanto en magnitud (utilizando valores de ζ_0 estimados, ya sea por la respuesta en la región de transición o por coeficientes de difusión de pequeñas moléculas en el polímero) como en la dependencia con la longitud de cadena. Por debajo de M_c' , J_e^0 presentará similarmente una buena correspondencia con el modelo. En este caso no es necesario realizar una estimación de ζ_0 para hacer la comparación. Los pesos moleculares característicos M_c y M_c' marcan las fronteras entre el comportamiento de cadenas cortas, que observan consistencia con las ecuaciones anteriores, y el comportamiento de cadenas largas en donde $\eta_0 \propto M^{3.4}$ y J_e^0 permanecerá prácticamente independiente de M .

En la Tabla 1.7-2 se muestran valores de M_e , M_c y M_c' para algunas especies. Son insensibles a la temperatura, y se incrementan con la dilución, lo que parece indicar que varían con ϕ^{1-d} , siendo d nuevamente el exponente de dilución en G_N^0 . Los valores relativos entre estos pesos moleculares $M_e : M_c : M_c' :: 1 : 2 : 7$, parecen ser independientes del tipo de especies y de la dilución. Sin embargo pueden

existir algunas excepciones, ya que la incertidumbre experimental sobre la dependencia de M_c constituye actualmente un hecho que debe de tomarse en cuenta⁽⁴²⁾.

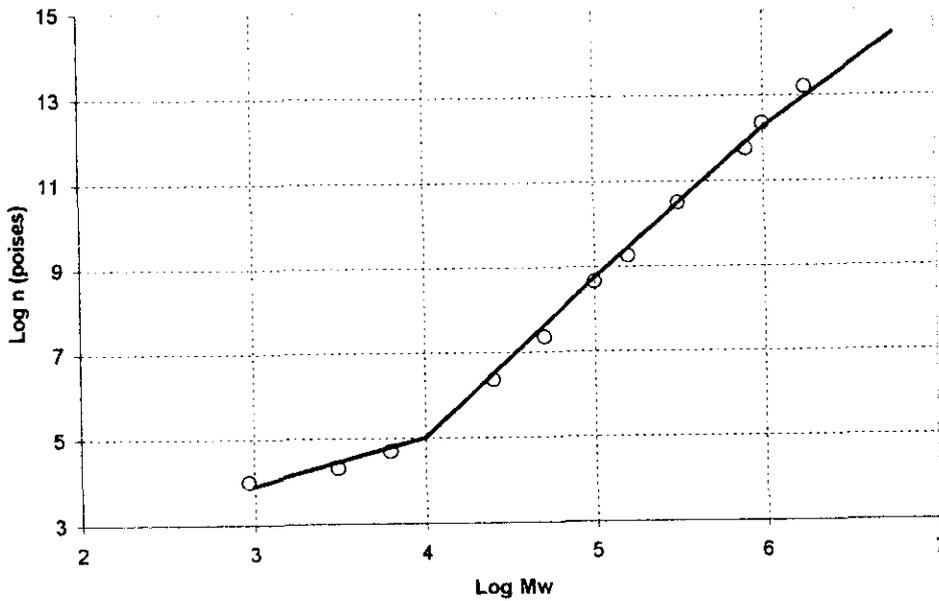


Figura 1.7-4 Viscosidad contra peso molecular para poli(isopreno) sin diluir. Las pendientes de las líneas son 1.0 y 3.7 respectivamente.

Tabla 1.7-2 Pesos Moleculares característicos para algunos polímeros⁽⁴⁹⁾

Especie polimérica	M_e (g/gmol)	M_c (g/gmol)	M_c' (g/gmol)
Poliestireno	19500	35000	130000
Poli(α -metil estireno)	13500	28000	104000
1,4-Polibutadieno	1900	5000	13800
Poli(acetato de vinilo)	12000	24500	86000
Poli(dimetil siloxano)	10000	24400	61000
Poli(etileno)	1300	3800	12000
Cis-1,4-Poli(isopreno)	6300	10000	35000
Poli(isobutileno)	8900	15200	-

De acuerdo con lo anterior, se ha propuesto expresar a η_0 y J_e^0 para soluciones de cadenas lineales prácticamente monodispersas en la región de entrelazamientos, utilizando las siguientes expresiones:

$$\eta_0(\phi, M) = [\eta_0(\phi, M)]_r \left(\frac{MG_N^0}{2\rho\phi RT} \right)^{2.4}$$

$$J_e^0(\phi, M) = \frac{2.8}{G_N^0}$$

para las que se han utilizado los valores de $M_c/M_e = 2$ y $M_c'/M_e = 7$, G_N^0 es evaluado a la concentración ϕ , y se ha supuesto una consistencia con las ecuaciones para η_0 y J_e^0 del modelo de Rouse. El coeficiente de fricción monomérico esta contenido en $(\eta_0)_r$, y depende del solvente y de las especies poliméricas, concentración y temperatura, pero se ha supuesto independiente de la longitud de la cadena en el caso de cadenas largas. Se puede observar que J_e^0 es fuertemente dependiente de la distribución de pesos moleculares. Por supuesto, aun las muestras preparadas con extremo cuidado no son monodispersas, y el coeficiente numérico correspondiente a un material compuesto por cadenas verdaderamente monodispersas será, probablemente, menor al determinado por las ecuaciones anteriores.

Estas leyes generales para η_0 y J_e^0 sugieren la posibilidad de que la forma de $G(t)$ en la región terminal sea igualmente universal. Esto realmente parece ser el caso a juzgar por los datos de $G^*(\omega)$ obtenidos a altas densidades de entrelazamientos. De esta manera, las gráficas de variables reducidas de G''/G_m'' contra ω/ω_m (Figura 1.7-5), para diferentes especies y concentraciones, parecen aproximarse a una curva común cuando M/M_c se vuelve lo suficientemente grande ($M/M_c \sim 100$) para describir totalmente las regiones terminal y de transición.

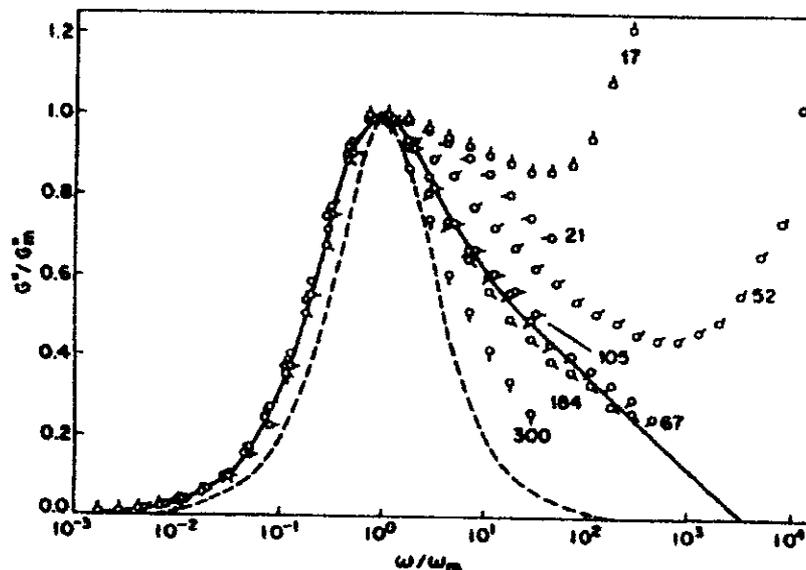


Figura 1.7-5 Módulo de pérdida contra frecuencia en forma reducida para diferentes especies y longitudes de cadena. Los números indican los valores de M/M_c . La línea punteada es la curva correspondiente a un solo tiempo de relajamiento, en donde $G''(\omega)/G_m''(\omega) = 2(\omega/\omega_m)/[1+(\omega/\omega_m)^2]^{(49)}$

1.8. MODELAMIENTO

A. MODELO DE MAXWELL

Una gran cantidad de materiales muestran una dependencia con el tiempo para su respuesta elástica. Materiales como la seda, el hule e incluso el vidrio, al ser sometidos a corte o extensión, presentan una deformación instantánea, como es de esperarse para un sólido hookeano, seguida de una deformación continua o "creep". A este tipo de respuesta se le conoce como respuesta viscoelástica, y es típica de los materiales poliméricos. Cuando un líquido polimérico se somete a una etapa de deformación (por ejemplo de tipo escalón), el esfuerzo se relaja de una manera exponencial, siempre y cuando la deformación sea pequeña; en cambio si a un líquido puramente viscoso se le somete a la misma deformación, el esfuerzo se relaja instantáneamente a cero tan pronto como la deformación se vuelva constante; por su parte un sólido elástico no presentará ninguna relajación del esfuerzo.

Si estos datos de relajación de esfuerzos se representan mediante un módulo de relajamiento, todos los datos para deformaciones pequeñas (comúnmente para polímeros $\gamma < \gamma_c \approx 0.5$) caen sobre la misma curva, además de que a tiempos cortos el módulo de relajamiento se aproxima a un valor constante, conocido como módulo de meseta, G_0 . Esta dependencia lineal del esfuerzo relajado con respecto a la deformación impuesta es otra característica de lo que se conoce como viscoelasticidad lineal: ⁽⁵⁰⁾

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma}$$

En un intento por modelar los primeros experimentos realizados para sólidos viscoelásticos, Boltzmann sugirió que pequeños cambios en el esfuerzo eran iguales a pequeños cambios en el módulo multiplicado por la deformación.

$$d\tau = \gamma dG$$

Por otro lado, se ha definido una nueva función, la función memoria, como la derivada de $G(t)$ con respecto a t ; la cual, como el módulo de relajamiento $G(t)$, disminuye con el tiempo es negativa.

$$M(t) = -\frac{dG(t)}{dt}$$

Así que el signo negativo se adiciona para hacer que $M(t)$ sea una función positiva. Con $M(t)$ la expresión del esfuerzo se puede definir de la siguiente manera:

$$d\tau = -M\gamma dt$$

Si el módulo de relajamiento, y por tanto la función memoria, depende tan solo del tiempo, cualquier deformación grande (dentro del intervalo lineal del material) puede obtenerse sumando todas las pequeñas deformaciones anteriores. Maxwell

sugirió "El estado de un sólido depende no solamente de las fuerzas impuestas actualmente sobre de él, sino de todas las deformaciones a las cuales ha sido sujeto durante sus estados previos". Esto se expresa de la siguiente manera:

$$\int_0^t d\tau = \tau = - \int_{-\infty}^t M(t-t')\dot{\gamma}(t')dt'$$

donde t' es la variable de tiempo desde un pasado infinito $-\infty$ hasta el tiempo presente t . La función memoria M depende tan sólo de la diferencia de tiempo $t-t'$, comprendido entre el pasado que el material "recuerda" y el presente. Usualmente este tiempo se denota como $s = t-t'$, así que

$$\tau(t) = - \int_0^{\infty} M(s)\dot{\gamma}(t-s)ds$$

Esta ecuación es un modelo constitutivo unidimensional que procura describir el comportamiento viscoelástico lineal. Se puede escribir el modelo en términos del módulo de relajamiento; considerando que pequeños cambios en el esfuerzo serán provocados por pequeños cambios en la deformación, se tiene

$$d\tau = Gd\gamma$$

lo que puede ser también expresado como

$$d\tau = G \frac{d\gamma}{dt} dt = G \dot{\gamma} dt$$

integrando esta expresión se obtiene

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

la cual en términos de s quedaría como:

$$\tau = \int_0^{\infty} G(s)\dot{\gamma}(t-s)ds$$

Por lo tanto, el esfuerzo es la integral del módulo de relajamiento multiplicado por la velocidad de deformación, acotado para todo el tiempo pasado. Esta es la forma más frecuentemente utilizada debido a que $G(t)$ puede ser medida directamente. La forma del módulo de relajamiento ha sido representada mediante un decaimiento exponencial del tipo:

$$G(t) = G_0 e^{-\frac{t}{\lambda}}$$

donde λ es el tiempo de relajamiento. Sustituyendo este resultado en la expresión integral, se obtiene la expresión del Modelo de Maxwell Simple, o Modelo de Maxwell de Relajamiento Único, a partir del cual se pueden calcular las demás cantidades reológicas.

$$\tau = \int_{-\infty}^t G_0 e^{-\frac{(t-t')}{\lambda}} \dot{\gamma}(t') dt'$$

El concepto de viscoelasticidad lineal propuesto en este modelo se puede expresar también en forma diferencial:

$$\tau + \lambda \frac{d\tau}{dt} = \eta \dot{\gamma}$$

Este resultado es equivalente a la ecuación integral, lo que puede demostrarse al calcular la derivada con respecto al tiempo de dicha expresión

$$\frac{d\tau}{dt} = - \int_{-\infty}^t \frac{G_0}{\lambda} e^{-\frac{(t-t')}{\lambda}} \dot{\gamma}(t') dt' + G_0 \dot{\gamma}(t)$$

Multiplicando este resultado por λ , y considerando que $\eta = G_0 \lambda$, se obtiene

$$\tau + \lambda \frac{d\tau}{dt} = \lambda G_0 \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}$$

Este modelo usualmente es explicado mediante una combinación de un resorte y un amortiguador, que representan los elementos elásticos y viscosos del material, respectivamente, como se muestra en la figura 1.8.A-1.

Para deformaciones pequeñas se observa, que se provocarán movimientos pequeños en el material, predominando el comportamiento newtoniano del material, representando por el amortiguador. Para esfuerzos con cambios rápidos o repentinos, el término diferencial domina, por lo que a tiempos cortos el modelo se aproxima a un comportamiento elástico, representado por el resorte⁽⁵²⁾.

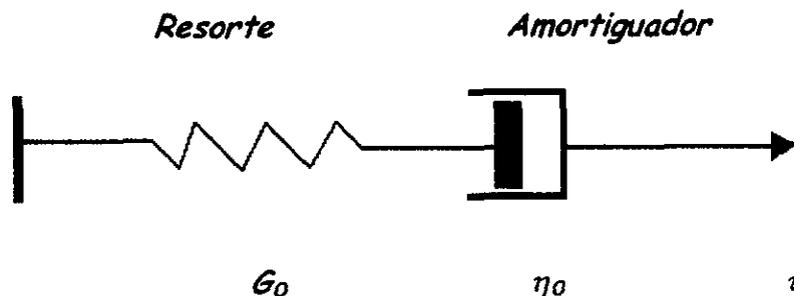


Figura 1.8.A-1 Representación de un elemento de Maxwell mediante resorte y amortiguador.

B. MODELO DE REPTACIÓN DE DOI-EDWARDS

El conocimiento de la dinámica molecular de las cadenas poliméricas se ha incrementado de manera significativa en los años recientes, debido en gran parte a las ideas originalmente planteadas por de Gennes y por Doi y Edwards.

De acuerdo con este modelo, la dinámica de las cadenas poliméricas incluye la idea de que en una solución concentrada de cadenas poliméricas o en un fundido, las cadenas no pueden traspasarse unas a otras; es decir, ninguna cadena es capaz de ocupar en el mismo instante el espacio ocupado por otra cadena. Esta visión de las cadenas considera que el espacio físico ocupado por cualquiera de ellas representa una restricción topológica a las demás cadenas presentes en el medio. Esta restricción confina de manera efectiva a cada cadena dentro de un tubo, del cual la línea central define la trayectoria general de la cadena en el espacio, que ha sido llamada por Edwards la cadena primitiva. (Figura 1.8.B-1). Cada cadena puede concebir su medio como un tubo, porque a pesar de que las otras cadenas se encuentran también en movimiento, existen tantos entrelazamientos que a cualquier tiempo dado, la región tubular se encontrará perfectamente definida⁽²⁷⁾.

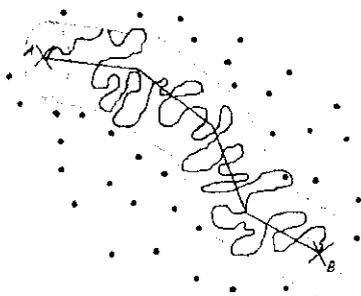


Figura 1.8.B-1 Segmento de cadena AB. Los puntos A y B, denotan los extremos entrelazados, y los puntos, representan otras cadenas las cuales de acuerdo a este dibujo, serán perpendiculares al plano del papel. Debido a los entrelazamientos la cadena se encuentra confinada en una región tubular denotada por la línea punteada. La línea continua muestra la trayectoria primitiva.

De acuerdo a las ideas propuestas por de Gennes, existirán diferentes posibilidades de movimiento para una cadena polimérica sujeta al confinamiento dentro de esta región tubular. Dicho autor describe este tipo de movimientos asociándolos con el movimiento de un gusano, y de esta manera les proporciona el nombre genérico de reptación. de Gennes considera que los movimientos de las cadenas serán esencialmente de dos tipos⁽²⁷⁾. El primer grupo de movimientos se encuentra considerando aquellos que se manifiestan, comparativamente hablando, en intervalos de tiempo cortos, asociados a movimientos de vibración de las cadenas en toda su longitud. Los tiempos de relajamiento asociados con tales movimientos toman la forma

$$t_p = \frac{\text{constante}}{p^2}$$

en donde p es el número de modo o de configuración. El tiempo de relajamiento más largo se encuentra cuando el valor $t_p = 1$, comúnmente se denomina T_d , que corresponde al llamado tiempo de Rouse con extremos fijos que diferentes trabajos han mostrado que $T_d \propto M^2$, en donde M es el peso molecular de la cadena polimérica. El segundo tipo de movimiento dentro de una cadena lo constituye aquel movimiento que se asocia con el desplazamiento de las cadenas como un todo a través del polímero, estos son movimientos traslacionales de las cadenas y se manifiestan a tiempos considerablemente más largos. Este movimiento corresponde al desplazamiento total del centro de gravedad de la cadena y presenta un tiempo característico denominado T_R ; ha sido determinado que $T_R \propto M^3$. Suponiendo que las cadenas son suficientemente largas, T_d y T_R se encontrarán lo suficientemente separados para representar distintivamente dos tiempos de relajamiento diferentes⁽⁶⁵⁾.

Estas ideas fueron extendidas por Doi y Edwards en el planteamiento de su modelo^(27,28,29,30). Las teorías de de Gennes para el movimiento libre de las cadenas poliméricas dentro de un sistema altamente entrelazado, fueron de esta manera desarrolladas en términos matemáticamente más completos, considerando el problema presente en una relajación de esfuerzos provocada por una deformación repentina que permanece constante, dentro de un sistema altamente entrelazado. Doi y Edwards introdujeron el modelo de una red polimérica cuyo movimiento puede ser representado por medio de sucesiones de ataduras y desataduras de la cadena polimérica a lo largo de su longitud al seguir una trayectoria dentro del medio, la cual ha sido provocada por la deformación externa (slip-link network).

Este modelo es equivalente al modelo del tubo, en donde los puntos de deslizamiento de las cadenas, esto es aquellos en donde se realiza la sucesión de ataduras y desataduras (slip-links) se representan por pequeños anillos a través de los cuales las cadenas pueden pasar libremente y sirven para definir la trayectoria primitiva de las mismas. La figura 1.8.B-2 es la representación esquemática del proceso de relajamiento de una cadena. Dentro de este modelo el primer proceso de relajamiento involucra la cadena primitiva deformada contrayéndose hacia alguna longitud determinada por medio del deslizamiento a través de los anillos (slip links), mediante los movimientos de vibración de tiempos cortos propuestos por de Gennes. En el segundo proceso de relajamiento la cadena primitiva se desenreda de la configuración impuesta por la deformación reptando en un tiempo de relajamiento característico el cual resulta idéntico al tiempo de relajamiento largo T_R , propuesto por de Gennes. Doi y Edwards coinciden con de Gennes en proponer que $T_R \propto M^3$ y en que el coeficiente de difusión D_R que define la difusión del centro de masa de la cadena tiene la forma $D_R \propto M^{-2}$, un resultado que se ha verificado experimentalmente⁽²⁷⁾.

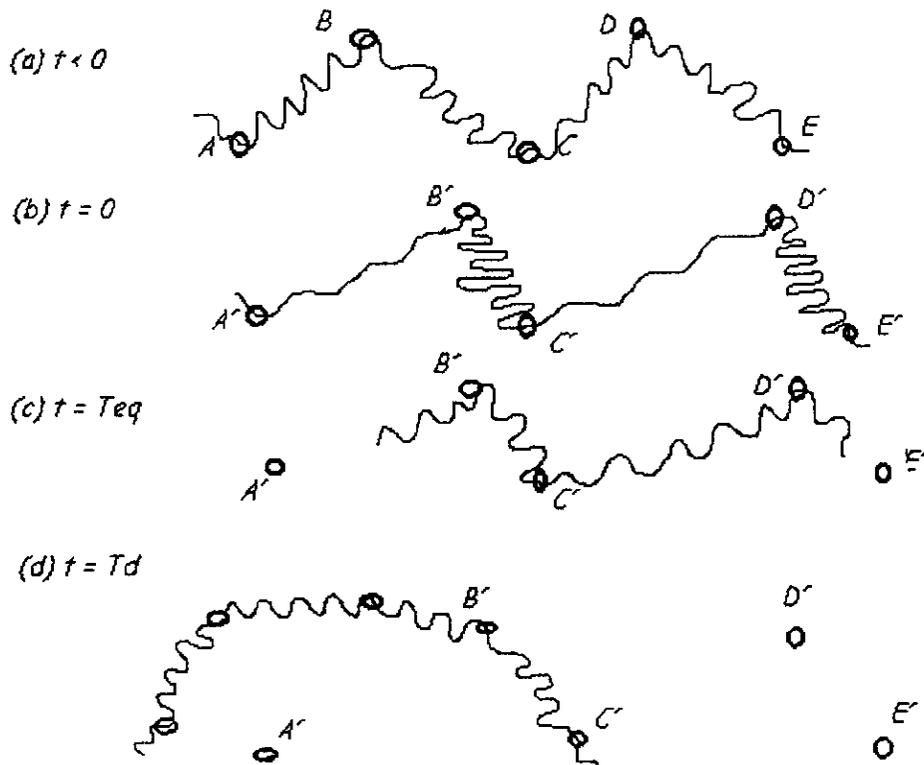


Figura 1. B. B-2 Representación esquemática de la relajación que sigue a una deformación repentina: (a) estado de equilibrio inicial; (b) inmediatamente después de la deformación, cada parte de la cadena es extendida o comprimida; (c) después del primer proceso de relajamiento, la cadena primitiva recupera su longitud de arco que presentaba al encontrarse en equilibrio, pero su conformación es todavía la correspondiente a un estado de no-equilibrio; (d) el segundo proceso de relajamiento, la cadena se desenlaza de la conformación deformada y obtiene un estado de equilibrio final.

Resulta conveniente considerar los movimientos de cadena en términos del desplazamiento medio cuadrático de una unidad estructural dentro de la cadena:

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle [r_n(t) - r_n(0)]^2 \rangle$$

en donde $r_n(t)$ es la posición de la unidad estructural n-ésima al tiempo t . Doi-Edwards y de Gennes distinguen tres regímenes básicos para los modos de movimiento característicos de las cadenas⁽²⁷⁾.

- (1) $t > T_R$. Aquí el desplazamiento de un punto de la cadena será equivalente al desplazamiento del centro de masa de la cadena y por lo que $\langle r^2(t) \rangle \propto t$.
- (2) $t < T_R$. A tiempos más cortos la cadena se difunde como una partícula dentro de un tubo y $\langle r^2(t) \rangle \propto t^{1/2}$.
- (3) $t \ll T_R$. A tiempos aún menores la cadena se comporta como una cadena de Rouse dentro de un tubo y lleva a cabo las vibraciones características o movimientos tipo serpiente propuestas por de Gennes. En este caso $\langle r^2(t) \rangle \propto t^{1/4}$.

Doi y Edwards desarrollaron la teoría para la relajación de esfuerzos y mostraron que la forma de la ecuación correspondiente a la relajación a tiempos largos proporcionaba el valor del esfuerzo asociado en este proceso, de la forma siguiente:^(27,28,29,30)

$$\tau \propto F(\gamma) \sum_{p \text{ impar}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-tp^2}{T_R}\right)$$

en donde T_R es nuevamente el tiempo de relajamiento para una renovación completa de la configuración original de la cadena, llamado por de Gennes tiempo de desenredamiento, que corresponderá a la difusión de la cadena fuera de su tubo original. Es importante notar que esta ecuación presenta separabilidad entre las variables de tiempo y las de deformación. Numerosos trabajos experimentales muestran concordancia entre este modelo y los resultados experimentales obtenidos.

La forma del espectro de relajamiento fue también propuesta, y para el caso de $t < T_R$, el espectro $H(\tau)$ toma la forma⁽⁶⁵⁾

$$H(\tau) \propto \int (\tau / T_R)^{1/2} d\tau$$

que se diferencia de la siguiente ecuación propuesta en el modelo de Rouse,

$$H(\tau) \propto (\tau / T_R)^{-1/2} d\tau$$

Existen resultados experimentales que indican que esta expresión resulta correcta en la región de tiempos grandes. Graessley y otros autores, han probado el modelo de Doi-Edwards con datos experimentales para calcular coeficientes de difusión, módulos de meseta, viscosidades a corte cero (η_0), y tiempos de relajamiento terminales (T_R). Se ha observado que existe buena correlación entre la teoría y los datos experimentales, con excepción de los efectos provocados por la distribución de pesos moleculares. Esto se debe probablemente a que las cadenas de todas las longitudes han sido sometidas u obligadas a difundirse por reptación mientras que los tiempos de vida de las cajas o los tubos pueden ser muy pequeños a comparación de los tiempos de desentrelazamiento de las cadenas más largas dentro del sistema. Puede incluso aseverarse que los movimientos asociados a las cadenas mayores podrían ser modeladas mejor por un modelo que no limitara su movimiento por definición, como es el caso del modelo de Rouse, en donde los impedimentos asociados a la región del tubo simplemente no existen.

Hay que tener cuidado con respecto a la nomenclatura del modelo descrita en los párrafos anteriores, que corresponde a la incluida en los trabajos originales del modelo de reptación. Sin embargo, investigaciones posteriores han asignado una nomenclatura distinta a los tiempos de relajamiento incluidos en este modelo. En particular actualmente T_d se le nombra τ_e ($T_d \rightarrow \tau_e$), mientras que T_R comúnmente se identifica como τ_d ($T_R \rightarrow \tau_d$). Son estos nombres los que se manejan en el desarrollo del presente trabajo.

C. MODELO DE WAGNER

La descripción del comportamiento viscoelástico de polímeros fundidos por medio de una ecuación constitutiva apropiada y matemáticamente simple resulta muy útil en la caracterización reológica de este tipo de materiales. En reología se necesitan seleccionar un conjunto de pruebas suficientes para caracterizar el comportamiento de flujo del material en cuestión. A partir de estas mediciones se procura predecir el comportamiento reológico del material bajo condiciones de flujo completamente distintas a las de prueba. La ecuación constitutiva del material sirve como una guía para la selección de los experimentos más apropiados para esta caracterización y permite calcular las funciones materiales para una gran variedad de historias de deformación.

El modelo de Maxwell, a pesar de ser cualitativamente razonable, tiene limitaciones para ajustar datos experimentales adecuadamente. Una mejoría a este modelo es la de tratar de incluir muchos tiempos de relajamiento; esto se puede representar con una serie de tiempos de relajamiento λ_k multiplicados por sus constantes de ponderación G_k , de la siguiente forma: ⁽⁵⁰⁾

$$G(t) = \sum_{k=1}^N G_k e^{-\frac{t}{\lambda_k}}$$

Al sustituir esta expresión dentro del modelo de Maxwell, se obtiene lo que se conoce como Modelo General de Viscoelasticidad Lineal, o Modelo de Maxwell Generalizado

$$\tau = \int_{-\infty}^t \sum_{k=1}^N G_k e^{-\frac{t-t'}{\lambda_k}} \dot{\gamma}(t') dt'$$

Una aproximación semejante a ésta es la propuesta por Wagner en 1976⁽³¹⁾, para calcular propiedades reológicas no lineales, que parten de la ecuación constitutiva de Lodge para líquidos tipo hule

$$\tau = \int_0^{\infty} \mu(s) C_1^{-1} ds$$

donde τ es el tensor de esfuerzos, y C_1^{-1} es el tensor Finger de deformación. Wagner propuso una función memoria $\mu(s)$ con cinco términos exponenciales

$$\mu(s) = \sum_{i=1}^5 a_i \exp\left[-\frac{s}{\tau_i}\right]$$

donde las diez constantes a_i y τ_i , fueron determinadas por ajuste de curva. En realidad el modelo de Wagner es una generalización de la ecuación constitutiva de Lodge en donde la función memoria para el comportamiento no lineal $\mu(s, I_1, I_2)$ se expresa como el producto de la función memoria para el comportamiento lineal $\mu(s)$ y una función de corrimiento $h(I_1, I_2)$, la cual depende del primer y segundo invariantes del tensor Finger.

$$\mu(s, I_1, I_2) = \mu(s)h(I_1, I_2)$$

La expresión de la función memoria de la región lineal se define nuevamente en términos de las constantes de tiempo τ_i y los coeficientes a_i .

$$\mu(s) = \sum_i a_i \exp\left[-\frac{s}{\tau_i}\right]$$

Para flujo cortante oscilatorio, las expresiones para el módulo de almacenamiento $G'(\omega)$ y para el módulo de pérdida $G''(\omega)$ son las siguientes⁽³²⁾,

$$G'(\omega) = \sum_i a_i \tau_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_i a_i \tau_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$$

Para cada tiempo de relajamiento se atribuye una fuerza de relajamiento $g_i = a_i \tau_i$. Los coeficientes a_i se obtienen por ajuste de estas ecuaciones a los datos experimentales obtenidos, y son empleados para describir la función memoria a cierta temperatura. Se ha observado que la selección de un espectro discreto de tiempos de relajamiento con espaciado decimal, conduce a la obtención de funciones materiales no monótonas. Esto se observa en la figura 1.8.C-1 en donde se muestran las contribuciones de cada término de la serie de módulos empleada. Esto puede disminuir al seleccionarse un espaciado más estrecho entre los factores de tiempos de relajamiento, menor al factor de 10 seleccionado en este caso en particular. Otra cuestión importante derivada de la representación por medio de series de la función memoria, empleada en este modelo, es que las fuerzas de relajamiento g_i no tienen un significado físico directo, debido a que la selección de τ_i es arbitraria. Sin embargo, esta representación hace posible describir el comportamiento viscoelástico lineal sobre un intervalo amplio de escalas de tiempo, por medio de tan sólo algunas constantes⁽³¹⁾.

En la región viscoelástica lineal la expresión del módulo de relajamiento $G(t)$ después de una etapa de deformación cortante γ_0 esta dada por⁽³¹⁾

$$G(t) = \sum_i a_i \tau_i \exp\left[-\frac{t}{\tau_i}\right]$$

Nuevamente, al utilizar esta ecuación se encontrará que se trata de una función no monótona, es decir que oscilará ligeramente entre los valores experimentales a describir, lo cual puede mejorarse haciendo más estrecho el espaciado entre los tiempos de relajamiento. Los tiempos de relajamiento varían con la temperatura, proporcionalmente a la magnitud de un factor de corrimiento a_T .

$$\tau_i(T) = a_T \tau_i(T_0)$$

Las fuerzas de relajamiento g_i permanecen prácticamente constantes por lo que

$$a_i(T) = \frac{1}{a_T} a_i(T_0)$$

Así, por medio de la selección de las constantes $a_i(T_0)$, $\tau_i(T_0)$, para la temperatura de referencia T_0 , y la dependencia con la temperatura de a_T descrita por la ecuación anterior, la función memoria para el comportamiento viscoelástico lineal se encontrará completamente determinada⁽³²⁾.

Con la función memoria casi completamente determinada a partir de datos de viscoelasticidad lineal, Wagner empleó el modelo para el cálculo de propiedades no lineales, obteniendo muy buena concordancia entre los datos experimentales de flujo extensional y cortante, con respecto a lo predicho por la ecuación constitutiva utilizada en este modelo.

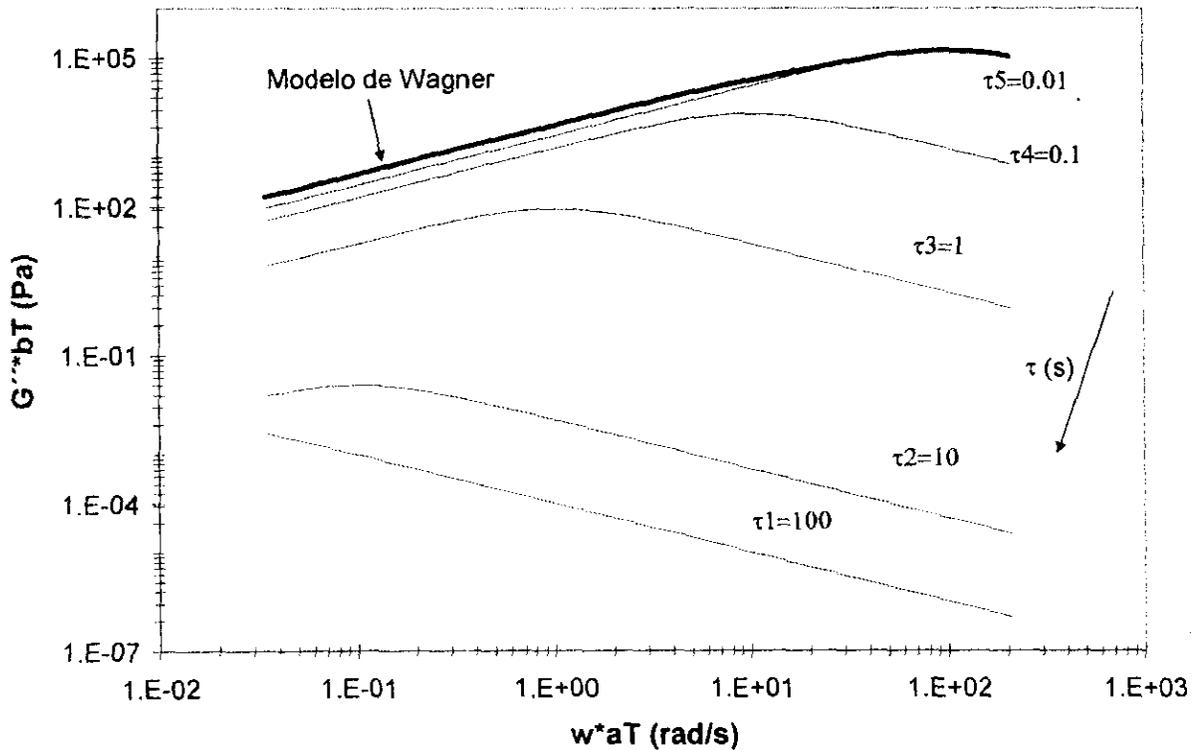


Figura 1.8.C-1 Representación de la aproximación realizada por el modelo de Wagner, para los módulos viscoso y elástico.

D. MODELO FRACCIONARIO (BSW/Palade-Verney-Attané)

El relajamiento de materiales poliméricos revela la existencia de una amplia distribución de tiempos de relajamiento, que seguramente refleja la complejidad de dichos sistemas (composición, distribución de pesos moleculares, distribución monomérica, etc.). Los polímeros de cadenas largas, lineales y flexibles, de longitud uniforme, presentan en su relajamiento características muy especiales, lo que puede probarse experimentalmente a partir de mediciones de los módulos G' y G'' ⁽⁵⁷⁾. En este proceso se pueden identificar las siguientes regiones viscoelásticas: 1) el régimen de flujo a bajas frecuencias, denominado zona terminal del espectro de tiempos de relajamiento; 2) el régimen de entrelazamientos a frecuencias intermedias; 3) el régimen de transición hacia la zona vítrea y 4) la zona vítrea propiamente. Para el modelamiento matemático de estas regiones se utilizan ciertos parámetros experimentales como son el módulo de meseta (G_N^0), el tiempo máximo de relajamiento (λ_{max}), el tiempo de relajamiento correspondiente al inicio de la zona vítrea (Tiempo de Rouse, λ_0), la pendiente para el régimen de entrelazamientos de G'' ($-n_e$), y una pendiente para G' y G'' en la zona de transición (n_g).

Espectro BSW

En 1990 Baumgaertel, Schausberger y Winter⁽⁵⁸⁾, propusieron una forma del espectro de tiempos de relajamiento para moléculas monodispersas de cadenas lineales y flexibles. Argumentan que la comprensión de los datos viscoelásticos lineales se ha dificultado debido al formato convencional en el cual son presentados éstos, ya sea en forma de los módulos dinámicos (G' y G''), o mediante el módulo de relajamiento ($G(t)$); mientras que lo que realmente se debe conocer es el espectro de relajamiento $H(\lambda)$, del cual se derivan dichas propiedades. Es favorable convertir el análisis del dominio de la frecuencia al dominio del tiempo, debido a que G'' prueba el espectro resultante de manera local, mientras que G' es una medida mucho más integral del relajamiento. De esta manera el espectro resultante será válido en la escala de tiempo que corresponda a la escala de frecuencia experimental. A pesar de que la medición directa del espectro de relajamiento es imposible, este tipo de modelamiento tiene la ventaja de asegurar la consistencia de los resultados con la Teoría de Viscoelasticidad Lineal. El espectro calculado puede ser representado ya sea mediante una forma continua, o bien por una suma discreta de tiempos de relajamiento, es decir una sucesión de modos de tipo Maxwell.

El espectro, como una función continua, fue inicialmente expresado con una ecuación que se conoce como espectro BSW:

$$\lambda_1 \langle \lambda \rangle_{\lambda_{max}}$$

$$H(\lambda) = H_e \lambda^{n_e} + H_g \lambda^{-n_g}$$

$$\lambda \rangle_{\lambda_{max}}$$

$$H(\lambda) = 0$$

Experimentalmente los datos a tiempos muy cortos no pueden ser fácilmente obtenidos, por lo tanto, este espectro ha sido utilizado para modelar tiempos mayores al tiempo de observación más corto, λ_1 . El primer término de la expresión de este espectro representa los regímenes de flujo y entrelazamientos (regiones viscoelásticas 1 y 2 descritas anteriormente), en donde

$$H_e = n_e G_N^0 \lambda_{max}^{-n_e}$$

El segundo término representa la zona de transición (región viscoelástica 3)

$$H_g = n_g G_N^0 \lambda_0^{-n_g}$$

No se requiere ningún otro parámetro además de los que se utilizan comúnmente para caracterizar a G' y a G'' . El espectro será igual a cero más allá del tiempo de relajamiento más largo, λ_{max} . Al introducirse este espectro en las ecuaciones de los módulos dinámicos, se puede representar datos de G' y G'' de manera adecuada. Los parámetros correspondientes a este espectro pueden determinarse directamente a partir de los datos de dichos módulos⁽⁵⁷⁾.

La forma del espectro de manera discreta se puede representar mediante la siguiente relación:

$$H(\lambda) = \sum_{i=1}^N g_i \delta\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_i}\right)$$

Lo que equivale a utilizar un módulo de relajamiento discreto

$$G(t) = \sum_{i=1}^N g_i e^{-\frac{t}{\lambda_i}}$$

Esto consiste en una superposición lineal de N modos de Maxwell, de fuerzas asociadas g_i y tiempos de relajamiento λ_i . Siendo $\delta(x)$ la función delta de Dirac. En este caso el espectro se optimiza procurando utilizar el menor número posible de modos representativos de Maxwell para describir los datos. Tal acercamiento se conoce como modelamiento parsimonioso (PM).

De la utilización de este modelo para representar los datos viscoelásticos en polibutadienos se ha observado que el acercamiento del espectro PM es mayor al de la representación continua BSW. La expresión correspondiente al tiempo de relajamiento más largo es

$$\lambda_{max} = \lambda_0 \left(\frac{M}{M_0}\right)^{3.4}$$

En donde M_0 , representa el peso molecular entre entrelazamientos, que para la mayoría de los polímeros lineales flexibles se relaciona con el módulo de meseta G_N^0 , mediante la conocida expresión.

$$M_0 = g_N \frac{\rho RT}{G_N^0}$$

donde el factor numérico g_N es cercano a la unidad para la mayoría de los polímeros lineales y flexibles, y ρ la densidad del polímero. En esta ecuación se supone que G_N^0 es independiente del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares, siempre y cuando todas las cadenas poliméricas sean mayores a una longitud de cadena crítica. Con estos resultados el espectro BSW se puede escribir como⁽⁵⁷⁾

$$\lambda_1 \langle \lambda \rangle \lambda_0 \left(\frac{M}{M_0} \right)^{3.4}$$

$$H(\lambda) = G_N^0 \left[n_e \left(\frac{M_0}{M} \right)^{3.4 n_e} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{n_e} + n_g \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-n_g} \right]$$

$$\lambda \rangle \lambda_0 \left(\frac{M}{M_0} \right)^{3.4}$$

$$H(\lambda) = 0$$

La obtención de variables viscoelásticas como el módulo de meseta no puede realizarse directamente utilizando esta ecuación. Así, G_N^0 se define como la extrapolación de la contribución de la zona de entrelazamientos a G' , G'' o $G(t)$ a tiempos cortos⁽⁵⁸⁾.

$$G_N^0 = \int_0^{\infty} H_{II}(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda}$$

en donde el subíndice II denota la contribución del régimen de entrelazamientos. Esta condición es obviamente satisfecha por el espectro BSW. Para $H_{II}(\lambda) = n_e G_N^0 \lambda_{max}^{-n_e}$, se obtiene

$$G_N^0 = \int_0^{\lambda_{max}} n_e G_N^0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_{max}} \right)^{n_e} \frac{d\lambda}{\lambda}$$

Para la obtención de cualquier cantidad viscoelástica es necesario considerar la descomposición del espectro BSW en dos contribuciones, una para el comportamiento de flujo y entrelazamientos y otra correspondiente a la transición.

Cabe mencionar que tanto el rango de validez del espectro de BSW, como los valores de los exponentes n_g y n_e deben ser explorados más a fondo, mediante el uso de datos viscoelásticos que correspondan a un intervalo de tiempo mayor. El origen del parámetro n_e es todavía desconocido, muchos experimentos indican que este es una constante del material con un valor comúnmente observado entre 0.2-0.25 para polibutadienos y poliestirenos, sin embargo existe una gran posibilidad de que n_e pueda incrementarse ligeramente con el peso molecular, y de que n_e dependa ligeramente de la especie polimérica.

Modelo de Palade-Verney-Attané

En 1996, Palade-Verney-Attané propusieron un modelo fraccionario para describir el comportamiento viscoelástico de polibutadienos, desde el régimen de flujo hasta la zona vítrea⁽²⁾. El modelo se basa en el espectro BSW para la contribución de la zona de bajas frecuencias, régimen de entrelazamientos y flujo, y en el Fluido de Maxwell Fraccionario para representar la contribución de la región vítrea. Ellos llaman a las zonas de entrelazamientos y flujo (regiones viscoelásticas 1 y 2, para BSW), la zona- η , mientras que las zonas de transición y vítrea las denominan como la zona- α .

El modelo se basa en la teoría de acoplamientos de Ngai (coupling theory), de acuerdo con la cual el comportamiento del material en cada una de estas zonas se relaciona con las interacciones cooperativas que ocurren entre las cadenas poliméricas. El grado de acoplamiento o de interacción esta caracterizado por un solo parámetro, el cual es generalmente distinto para cada zona.

De acuerdo con dichos autores, a pesar del vasto trabajo teórico que se ha realizado, la descripción de la dinámica de las cadenas poliméricas desde el régimen de flujo hasta el estado vítreo no es suficiente con los modelos propuestos actualmente. Este aspecto ha favorecido la investigación sobre espectros de tiempos de relajamiento que permitan representar el comportamiento viscoelástico completo del material, lo que ha provocado que otro tipo de herramientas de análisis como el cálculo fraccionario se incluyan en algunos modelos reológicos.

En el caso particular de fundidos poliméricos de moléculas altamente entrelazadas, Winter y sus colaboradores, en 1995, mostraron que en el régimen de flujo y entrelazamientos se obtiene una buena representación de datos experimentales, utilizando una expresión muy simple para el espectro de tiempos de relajamiento⁽⁵⁸⁾

$$\lambda < \lambda_{max}$$

$$H(\lambda) = n_{\eta} G_N^0 \left[\frac{\lambda}{\lambda_{max}} \right]^{n_{\eta}}$$

$$\lambda > \lambda_{max}$$

$$H(\lambda) = 0$$

Demostrando que el mayor tiempo de relajamiento no es un parámetro libre, sino que sigue la relación

$$\lambda_{max} = \frac{\eta_0}{G_N^0} \frac{1 + n_{\eta}}{n_{\eta}}$$

Considerando superposición lineal de los comportamientos de las regiones de entrelazamientos y de la zona vítrea de altas frecuencias, el espectro BSW se puede escribir ahora como

$$\lambda(\lambda_{max})$$

$$H(\lambda) = n_\eta G_N^0 \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_{max}} \right)^{n_\eta} + \left(\frac{\lambda}{\lambda_\alpha} \right)^{-n_\alpha} \right]$$

$$\lambda) \lambda_{max}$$

$$H(\lambda) = 0$$

en donde n_η y n_α son positivas y λ_α es el tiempo de cruce en la transición vítrea. Este modelo exhibe un comportamiento asintótico de los módulos dinámicos, dado por

$$G'(\omega), G''(\omega) \underset{\omega \rightarrow \infty}{\propto} \omega^{n_\alpha}$$

lo cual implica que este modelo esté limitado al régimen de transición, y que no pueda representar adecuadamente el comportamiento en la región vítrea. Esto fue probado por Attané y sus colaboradores, como se muestra en la figura 1.8.D-1, que muestra también el comportamiento del modelo PM, el cual representó cercanamente los datos experimentales⁽²⁾. La diferencia entre los espectros obtenidos con la representación continua del modelo BSW y la representación mediante el acercamiento PM se ilustra en la figura 1.8.D-2. Se debe de tomar en cuenta que a pesar de la excelente representación realizada por el modelo PM, su utilidad no es la deseada, debido a que el número de parámetros necesarios para la representación correcta de datos viscoelásticos es muy grande y en muchos casos carecen de significado físico. La figura 1.8.D-2 se obtuvo con 18 pares de parámetros para el modelo PM y con los 5 parámetros del modelo continuo de BSW.

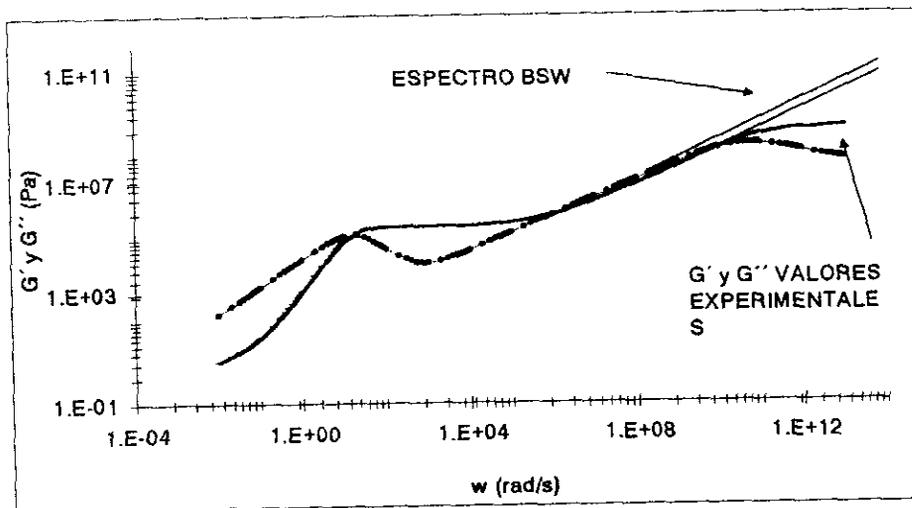


Figura 1.8.D-1 Comparación entre valores experimentales y las predicciones hechas por el modelo BSW, para polibutadieno

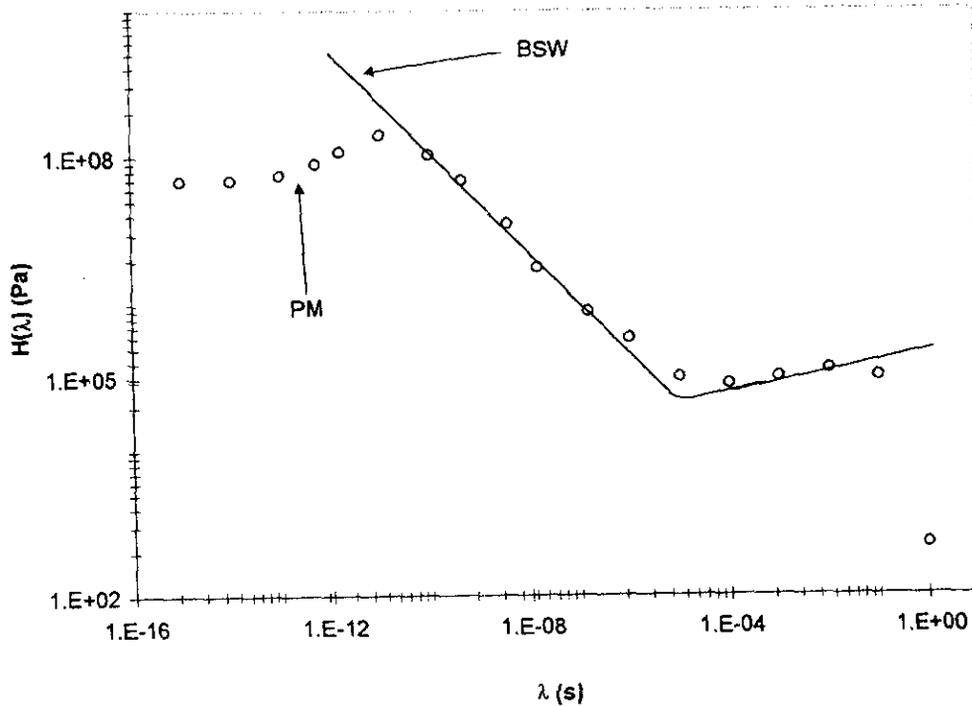


Figura 1.8.D-2 Comparación entre el espectro BSW y su representación discreta mediante el modelo PM.

La aplicación del cálculo fraccionario a la teoría de la viscoelasticidad ha sido propuesta en muchas ocasiones; Nutting en 1921 propuso que el fenómeno de relajamiento es muchas veces proporcional al tiempo (o a la frecuencia) elevado a una potencia fraccionaria, y Gemant en 1938, propuso el uso de derivadas de orden fraccionario para modelar este fenómeno. Bagley y Torvik (1983) propusieron la expresión del modelo viscoelástico fraccionario general como: ⁽¹⁷⁾

$$\sigma + \sum_{m=1}^M \lambda_m^{\alpha_m} {}_0D_t^{\alpha_m}(\sigma) = G_0 \gamma + \sum_{n=1}^N G_n \lambda_n^{k_n} {}_0D_t^{b_n}(\gamma)$$

donde σ es el esfuerzo de corte, y la deformación y ${}_0D_t^r$ es la derivada fraccionaria de orden r definida como

$${}_0D_t^r(f) = \frac{1}{\Gamma(1-r)} \left[\frac{d}{dt} \int_0^t \frac{f(\tau)}{(t-\tau)^r} d\tau \right]$$

$0 < r < 1$

El modelo para el fluido newtoniano fraccionario se obtiene para el caso $M=0$, $N=1$ y $G_0=0$; mientras que el fluido de Maxwell fraccionario (FMF), se obtiene para el caso $M=N=1$ y $G_0=0$:⁽¹⁾

$$\sigma + \lambda_1^a D_t^a(\sigma) = G_1 \lambda_1^b D_t^b(\gamma)$$

donde G_1 es un módulo cortante y λ_1 un tiempo característico. La expresión del módulo complejo G^* , se obtiene mediante la transformada de Fourier de esta ecuación y estará dada por⁽¹⁷⁾

$$G^*(i\omega) = G_1 \frac{[i\omega\lambda_1]^b}{1 + [i\omega\lambda_1]^a}$$

De esta expresión se puede derivar que el comportamiento de los módulos dinámicos estará representado por

$$G' \underset{\omega \rightarrow 0}{\propto} \omega^b \cos\left(\pi \frac{b}{2}\right) + \omega^{b+a} \cos\left(\pi \frac{b-a}{2}\right)$$

$$G'' \underset{\omega \rightarrow 0}{\propto} \omega^b$$

$$G' \underset{\omega \rightarrow \infty}{\propto} \omega^{b-a}$$

$$G'' \underset{\omega \rightarrow \infty}{\propto} \omega^{b-a}$$

Los parámetros a y b se ajustan para representar el comportamiento de los módulos dinámicos. Attané y sus colaboradores demostraron que este tipo de fluido representa adecuadamente el comportamiento de los sistemas poliméricos en la región vítrea, zona- α .

A partir de la expresión para el módulo complejo se obtiene la expresión del espectro de relajamiento para el fluido de Maxwell fraccionario, el cual se expresa como:⁽²⁾

$$H(\lambda) = \frac{G_1 \left[\frac{\lambda}{\lambda_1}\right]^{a-b} \frac{\text{sen}(\pi b) + \left[\frac{\lambda}{\lambda_1}\right]^{-a} \text{sen}(\pi[b-a])}{\left[\frac{\lambda}{\lambda_1}\right]^{-a} + 2 \text{sen}(\pi a) + \left[\frac{\lambda}{\lambda_1}\right]^a}}{\pi}$$

De esta ecuación se puede inferir que

$$H(\lambda) \underset{\lambda \rightarrow 0}{\propto} \left[\frac{\lambda}{\lambda_1}\right]^{a-b}$$

$$H(\lambda) \underset{\lambda \rightarrow \infty}{\propto} \left[\frac{\lambda}{\lambda_1}\right]^{-b}$$

De acuerdo a estas expresiones observamos que el espectro BSW y el espectro del FMF proporcionan predicciones similares sobre un rango limitado de tiempo o frecuencia, si asumimos que $b=n_\alpha$.

En vista de la capacidad del espectro BSW para representar el comportamiento de la zona- η y de la correspondiente al espectro del FMF para representar el comportamiento en la zona- α , el modelo de Palade-Verney-Attané propone la siguiente expresión para el espectro de tiempos de relajamiento⁽²⁾.

$$\begin{aligned} & \lambda < \lambda_{max} \\ H(\lambda) &= H_\eta(\lambda) + H_\alpha(\lambda) \\ & \lambda > \lambda_{max} \\ H(\lambda) &= 0 \end{aligned}$$

Con

$$\begin{aligned} H_\eta(\lambda) &= n_\eta G_N^0 \left[\frac{\lambda}{\lambda_{max}} \right]^{n_\eta} \\ H_\alpha(\lambda) &= \frac{G_\alpha}{\pi} \left[\frac{\lambda}{\lambda_\alpha} \right]^{a-b} \frac{\text{sen}(\pi b) + \left[\frac{\lambda}{\lambda_\alpha} \right]^{-a} \text{sen}(\pi[b-a])}{\left[\frac{\lambda}{\lambda_\alpha} \right]^{-a} + 2 \text{sen}(\pi a) + \left[\frac{\lambda}{\lambda_\alpha} \right]^a} \end{aligned}$$

La hipótesis fundamental de este modelo es la misma utilizada por Winter y sus colaboradores, en el sentido de que todo el espectro resulta de dos contribuciones que definen regiones viscoelásticas diferentes y que comúnmente difieren en magnitud. El modelo presenta siete parámetros: G_N^0 , n_η , λ_{max} , b , $b-a$, G_α y λ_α ; y permite una excelente representación del comportamiento viscoelástico de polibutadienos en todo el intervalo de frecuencias; sin embargo, el significado físico de los parámetros incluidos en su expresión hasta el momento no se ha establecido. Se propone que la investigación futura debe concentrarse en encontrar el origen molecular de dichos parámetros, lo que puede enfrentarse mediante el modelamiento de datos viscoelásticos de polibutadienos que difieran principalmente en su microestructura y su arquitectura molecular.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA Y FUNCIONALIZACIÓN

Con el propósito de analizar las propiedades reológicas de polibutadienos prácticamente monodispersos y de microestructura controlada (conocida), los polibutadienos investigados se prepararon vía polimerización aniónica en solución.

La polimerización de 1,3 Butadieno se llevó a cabo en Ciclohexano puro, utilizando dos diferentes iniciadores de polimerización que se diferencian por el grupo funcional presente en su estructura, como se muestra en la Figura 2.1-1. El empleo de estos iniciadores permite incluir en la cadena polimérica en crecimiento el grupo funcional correspondiente. Además, se sintetizó un polibutadieno, utilizando n-Butil Litio como iniciador de polimerización, el cual se utilizó como referencia. En la Tabla 2.1-1, se identifican los materiales analizados, de acuerdo al iniciador empleado en su síntesis.

Tabla 2.1-1 Relación de materiales analizados con el iniciador funcionalizado empleado en su síntesis

POLÍMERO	n-Butil Litio	IF1	IF3
B-701	✓		
F-1602		✓	
F-1602X		✓	
F-1703		✓	
F-1701X		✓	
F-1801		✓	
F-1801X		✓	
F-3602			✓
F-3602X			✓
F-3701			✓
F-3701X			✓
F-3703			✓
F-3703X			✓
F-3801			✓
F-3801X			✓

La reacción de polimerización se llevó a cabo a 70°C, generalmente empleando una relación de solvente/monómero de 10/1. Algunos polímeros funcionalizados activos fueron desactivados con óxido de propileno, para introducir en la parte terminal de la cadena el grupo funcional -OH, con lo cual se obtuvieron polibutadienos funcionalizados en cada uno de sus extremos, con el grupo -OH y con el grupo incluido a partir de los iniciadores funcionalizados (IF1 e IF3); dichos polímeros se pueden distinguir por incluir al final de su nombre una X, como se observa a continuación en la tabla 2.1-2.

Tabla 2.1-2 Relación de materiales funcionalizados mediante una reacción de terminación con óxido de propileno

POLÍMERO	IF1	IF3
F-1602X	✓	
F-1701X	✓	
F-1801X	✓	
F-3602X		✓
F-3701X		✓
F-3703X		✓
F-3801X		✓

Todos los materiales empleados en este trabajo fueron sintetizados y proporcionados por Industrias Negromex S.A. de C.V. (INSA).

Las condiciones de reacción anteriormente mencionadas son aplicadas una vez que el sistema se encuentra totalmente libre de venenos o humedad. Con esta finalidad, se procura que tanto el solvente como el monómero se encuentren secos y libres de impurezas, ya que éstas pueden inhibir, retardar o incluso impedir la acción del iniciador utilizado⁽⁶⁴⁾. Para ello se empleó un sistema de columnas empacadas con malla molecular #3 y alúmina activada, por medio de las cuales tanto el monómero como el solvente son purificados antes de ser alimentados al reactor. La utilización de malla molecular y alúmina, así como de atmósferas inertes de nitrógeno de ultra alta pureza para tratar a todos los reactivos utilizados, permiten un mejor control sobre la reacción, evitando reacciones laterales o resultados indeseables provocados por la presencia de impurezas en el sistema de reacción. La relación solvente/monómero fue establecida en base volumen, y resulta importante para el control de la viscosidad de la solución polimérica al final de la polimerización, además de que permite controlar la exotermia de la reacción, facilitando la observación del transcurso de la misma mediante cambios ligeros en la temperatura.

Una vez que se adicionan los reactivos se procede a realizar la titulación de los venenos que pudieran estar presentes en el sistema⁽⁴³⁾ algunos de los cuales se muestran en la Tabla 2.1-3. Para ello, después de adicionar el solvente se adiciona un volumen conocido de indicador, presentándose en la solución una ligera coloración amarilla. A ésta, se añaden pequeños volúmenes de iniciador hasta que la solución se torne ligeramente rojiza y mantenga dicha coloración con el tiempo, instante en el cual el sistema se encuentra libre de venenos y se registra la temperatura y la presión del sistema. Posteriormente, se procede a añadir el monómero (1,3-butadieno), aumentándose considerable la presión del sistema y provocando la pérdida de coloración en la solución, lo cual indica la presencia de venenos en este reactivo. Para eliminar dichos venenos se sigue el mismo procedimiento mencionado anteriormente para la titulación de los venenos del solvente.

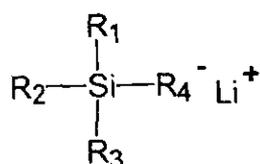
Tabla 2.1-3. Composición típica del solvente y monómero empleados en la polimerización.

Reactivo	Composición típica
Solvente: Ciclohexano	Ciclohexano (98.5% peso), Azufre (1 ppm), Benceno y Tolueno (25 ppm).
Monómero: 1,3-Butadieno	1,3-Butadieno (99% peso), Acetileno de vinilo (100 ppm), Peróxido de hidrógeno (5 ppm), Metanol (15 ppm), Acetileno de metilo (10 ppm), Acetileno de etilo (50 ppm), Acetaldehído (50 ppm), 1,2-Butadieno (150 ppm), Sulfato de hidrógeno (5 ppm), 4-Tertbutilcatecol (100 ppm), Oxígeno (0.3% vol.), Aleno (10 ppm), Dímero de Butadieno (0.1% peso), Residuos no-volátiles (0.1% peso).

Las adiciones de los materiales que se utilizan en volúmenes relativamente pequeños se realizaron mediante micro jeringas previamente purificadas con ciclohexano libre de venenos. Una vez que el sistema se encuentra libre de venenos se añade la cantidad necesaria de iniciador de polimerización. La reacción se completa una vez consumido el monómero, lo cual se determina con el monitoreo de la presión del reactor. A cada una de las muestras obtenidas se le adiciona un volumen conocido de 2-propanol (donador de protones) que desactiva al carbanión de la cadena, eliminando los centros aniónicos activos de las cadenas poliméricas. Además, debido a que los dobles enlaces son activados por grupos alquílicos, resultan muy susceptibles a ser atacados, por ejemplo por medio de reacciones de oxidación, por lo que el polímero resulta fácilmente degradable. Para impedir esto, sustancias protectoras como antioxidantes (Butil-hidroxi-tolueno (BHT), Irganox-1076 y Trinonil-fenil fosfina (TNPP)) fueron añadidas a todas las muestras con la finalidad de ajustar las propiedades del material polimérico final impidiendo la degradación de la cadena.

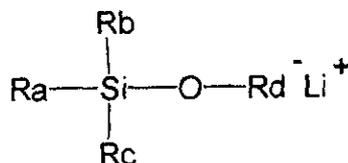
Iniciadores Funcionalizados

IF3



R_1, R_2, R_3 -silil alquil litio

IF1



R_a, R_b, R_c -sililoxi alquil litio

Figura 2.1-1 Iniciadores funcionalizados empleados en la síntesis de los polibutadienos analizados en el presente trabajo. Los radicales R_i contienen grupos de 1 a 5 átomos de carbono en su estructura.

2.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

La medición del espectro de absorción de infrarrojo de compuestos químicos ha encontrado una gran variedad de uso. El espectro de absorción al infrarrojo se puede utilizar para la identificación de sustancias puras o para la detección e identificación de impurezas y para inferir la posible estructura molecular de algunas sustancias. Las técnicas espectroscópicas actuales son comúnmente utilizadas en análisis cualitativo y cuantitativo de polímeros y sus aditivos, ya que ofrecen un gran potencial para obtener información sobre conformaciones de cadena, estereoquímica, y cristalinidad de polímeros, volviéndose generalmente útiles en la caracterización de estos materiales.

El espectro de infrarrojo se origina de los diferentes modos de vibración y de rotación de una molécula. Para longitudes de onda dentro de la región de infrarrojo (por debajo de 25μ) la radiación tendrá suficiente energía para que, al momento de ser absorbida por las moléculas sobre las que incide, provoque cambios en sus niveles vibratorios y rotatorios. Las frecuencias de vibración de una molécula están íntimamente relacionadas con las masas de los átomos o moléculas vibrantes y las fuerzas de unión del sistema vibrante. Para que un modo vibratorio aparezca en el espectro de infrarrojo, esto es, que resulte una absorción de energía a partir de radiación incidente, es necesario que exista un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración⁽⁴³⁾.

Objetivo del análisis

La caracterización de los materiales estudiados, incluyó el análisis mediante espectroscopía de infrarrojo, para cuantificar la microestructura de los materiales estudiados, esto es, determinar de manera cuantitativa la presencia de las dobles ligaduras asociadas a la cadena de polibutadieno (1,4-Trans, 1,2-Vinilos y 1,4-Cis). Además de que esta técnica permite determinar la microestructura de cada una de las muestras, se investigó la posibilidad de emplear esta técnica para identificar la presencia de los grupos funcionales presentes en los iniciadores funcionalizados empleados en la síntesis.

Condiciones del análisis

El análisis de infrarrojo fue desarrollado bajo las siguientes condiciones:⁽⁴³⁾

1. El análisis se realizó en solución, utilizando una celda de ventanas de KBr con un separador entre ellas de 0.5 mm de espesor y empleando disulfuro de carbono (CS_2) como solvente. Una vez que la celda es armada, no se desarma hasta realizar el análisis de todas las muestras problema, con el objetivo de mantener constante el espesor de la celda, por lo que después de cada análisis, la celda se lava con suficiente solvente (CS_2) para arrastrar posibles restos de muestras anteriores.

2. La preparación de la muestra se realizó pesando aproximadamente 0.115 gramos de polímero, depositándolos en un matraz aforado de 10 ml, el cual se afora

una vez que se logra la disolución completa del polímero. De esta manera, la concentración de polímero utilizada fue de 0.0115 g/ml. Esta concentración facilitó la solubilidad del polibutadieno y permitió obtener buena definición de las bandas de absorción involucradas en la determinación de la microestructura del material.

3. El análisis se realizó en absorbancia, considerando el intervalo comprendido entre 1100 y 450 en número de onda, en el cual se pueden observar claramente las señales correspondientes a las dobles ligaduras 1,4-Trans y 1,2-Vinilos.

$$\text{Señal Trans} \approx 966 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Señal Vinilos} \approx 910 \text{ cm}^{-1}$$

4. Para la determinación de la microestructura de cada muestra problema se analizó además una muestra de referencia, correspondiente a un polibutadieno estándar de tipo comercial, con una composición de 49% de enlaces trans y 10 % de enlaces vinilos, que fue analizada también por Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Carbono.

Cálculo de la microestructura de las muestras

La composición de las muestras analizadas se calcula a partir de los valores obtenidos directamente del análisis de espectroscopia de infrarrojo. Del espectro obtenido para cada muestra, se analizan las señales correspondientes a los enlaces tipo 1,4-Trans y a los enlaces tipo 1,2-Vinilos, correspondientes a las insaturaciones presentes en la cadena de polibutadieno. Los enlaces tipo 1,4-Cis, en caso de querer ser determinados, se calculan generalmente por diferencia, debido a que su señal no se encuentra perfectamente definida en el intervalo de número de onda escogido, debido a que se traslapa con algunas otras señales correspondientes por ejemplo a grupos $-\text{CH}_2-$, que se encuentran también dentro de la cadena polimérica.

El análisis de la muestra estándar permite calcular el valor del factor de absorptividad de cada tipo de doble enlace, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$F_{\text{TRANS}} = \frac{m_{\text{ref}} \cdot (\% \text{TRANS})}{A_{\text{TRANS}}}$$

$$F_{\text{VINILOS}} = \frac{m_{\text{ref}} \cdot (\% \text{VINILOS})}{A_{\text{VINILOS}}}$$

en las cuales F_{TRANS} Y F_{VINILOS} son los factores de absorptividad para cada enlace, m_{ref} es la masa de polímero de referencia utilizada en la preparación de la solución, A_{TRANS} Y A_{VINILOS} son los valores de absorbancia determinados experimentalmente para cada enlace, y los porcentajes correspondientes a cada tipo de enlace $\% \text{TRANS}$ Y $\% \text{VINILOS}$ son conocidos en este caso particular. Con los valores obtenidos de F_{TRANS} Y F_{VINILOS} se determina la microestructura de las muestras problema, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\%TRANS = \frac{A_{TRANS} \cdot F_{TRANS}}{m_p}$$

$$\%VINILOS = \frac{A_{VINILOS} \cdot F_{VINILOS}}{m_p}$$

En las que A_{TRANS} y $A_{VINILOS}$ corresponden a los valores de la absorbancia de los enlaces 1,4-Trans y 1,2-Vinilos del polímero problema, m_p es la masa de polímero utilizada en la preparación de la solución, mientras que $\%TRANS$ y $\%VINILOS$ son los porcentajes correspondientes a cada tipo de enlace, presentes en la muestra problema. En el Apéndice 6 del presente trabajo se localizan los espectros correspondientes a las muestras analizadas, incluyéndose también el espectro correspondiente al polibutadieno estándar utilizado, en donde se definen perfectamente las señales correspondientes a los enlaces 1,4-Trans y 1,2-Vinilos, localizadas en 965.0 cm^{-1} y 911.0 cm^{-1} respectivamente.

2.3 ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL

La Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), también conocida como Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC), es una técnica comúnmente aceptada para caracterizar polímeros. Esta técnica no se basa en diferencias de tipo químico para llevar a cabo la separación sino que separa moléculas poliméricas en función de su volumen hidrodinámico en solución, con relación al tamaño correspondiente a los poros de las partículas empacadas sobre las cuales van a fluir. Su uso primordial ha sido el de determinar pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares. Sin embargo, una consideración más cercana de esta técnica revela que el tamaño de la molécula polimérica depende también de factores estructurales. La mayor limitación de la GPC convencional con un solo detector de concentración, tal como un refractómetro, es que resulta incapaz para distinguir entre los efectos de peso molecular y las diferencias estructurales sobre el tamaño molecular.

Una molécula polimérica en solución presenta cierta forma que dependerá fuertemente del tipo de polímero, del tipo de solvente, de la temperatura y de otras condiciones. Usualmente un polímero en solución forma un ovillo estadístico cuyo tamaño depende de su grado de solvatación en el solvente utilizado. Esta estructura estará descrita principalmente por su volumen y su radio hidrodinámico. Para relacionar el peso molecular del polímero con su volumen molecular, esto es la masa molecular con su radio hidrodinámico, se hace uso de variables en solución como la viscosidad intrínseca. En una muestra polimérica lo que se encuentra es una distribución compleja de pesos moleculares, en los que aquellas cadenas de mayor peso molecular eluyen más rápidamente de la columna empacada utilizada para la separación, debido a que las cadenas de menor tamaño tendrán un camino mucho más sinuoso, por su capacidad de penetrar en un mayor número de poros. De esta

distribución es posible calcular los momentos estadísticos de la distribución, que físicamente representarán los pesos moleculares promedio de la muestra analizada.

La técnica no es directa, es decir, para determinar el valor de los pesos moleculares o de la distribución de una muestra en particular, es necesario realizar previamente la calibración de la columna de separación mediante un polímero estándar con una distribución de pesos moleculares conocida y estrecha, la cual se tomará como referencia para determinar los valores de cualquier muestra problema. Además, la selección del solvente a utilizar debe de realizarse de manera cuidadosa, con la finalidad de asegurar disolución completa de la muestra y evitar al máximo las interacciones del polímero con el material de empaque de la columna de separación. La selección de los detectores es también importante, generalmente se utilizan detectores de índice de refracción o espectrofotómetros que permiten, junto con los correspondientes transductores del equipo, relacionar las señales obtenidas del análisis con el tamaño de las moléculas analizadas⁽⁴³⁾.

Objetivo del análisis

Se seleccionó el análisis por Cromatografía de Permeación en Gel de las muestras estudiadas en el presente trabajo para determinar los valores de los pesos moleculares promedio y la distribución de los pesos moleculares, así como relacionar estos valores con la arquitectura de cadena presente en cada uno de las muestras analizadas. El tamaño de las cadenas poliméricas, y los pesos moleculares promedio de la muestra decidirán, entre otros factores, la posibilidad de usar los modelos reológicos seleccionados en el presente trabajo para modelar el comportamiento reológico de las muestras analizadas, y finalmente relacionar dicho comportamiento reológico con el tamaño promedio de las cadenas analizadas. La distribución de pesos moleculares por su parte, permitirá relacionar el comportamiento reológico de las materiales en función de la presencia de moléculas poliméricas de diferente tamaño, sujetas a la misma deformación. Además de influir de manera decisiva en la selección del mejor modelo para representar el comportamiento viscoelástico de los polímeros estudiados.

Condiciones del análisis

Las condiciones del análisis de GPC a las cuales fueron sujetas todas las muestras estudiadas en este trabajo fueron las siguientes:

El análisis se realizó a 30°C empleando Tetrahidrofurano (THF) como solvente, utilizando un flujo de 1 ml/min, empleando columnas empacadas con gel de poliestireno/divinilbenceno para la separación. Se encuentran acoplados al sistema detectores de índice de refracción, además de contar con el sistema Millenium para el tratamiento de datos y obtención de valores de peso molecular y su distribución. Los estándares empleados fueron de poliestireno con distribución estrecha, seleccionando los necesarios para el análisis completo de la curva de distribución de pesos moleculares de todas las muestras analizadas.

2.4 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

La caracterización reológica de los materiales investigados en el presente trabajo se llevó a cabo utilizando un reómetro de esfuerzo controlado Carri-Med CSL 100, utilizando el "software" correspondiente: Carri-Med versión 5.0. En la figura 2.4-1 se puede observar el reómetro, el cual se encuentra casi completamente controlado vía el "software" correspondiente, sin incluir prácticamente controladores externos, excepto el interruptor de encendido y apagado (on/off).

La operación del reómetro⁽⁶⁶⁾ se debe de iniciar con el encendido del baño de temperatura, asegurando el flujo de agua hacia/desde el baño de agua y el sistema Peltier acoplado al reómetro, para permitir la regulación térmica del plato de medición. Posteriormente se debe de comenzar con el suministro de aire limpio comprimido y regulado hacia el reómetro, para la ejecución de las funciones controladas por aire. Una vez realizado esto, se procede a encender el reómetro y posteriormente la computadora.

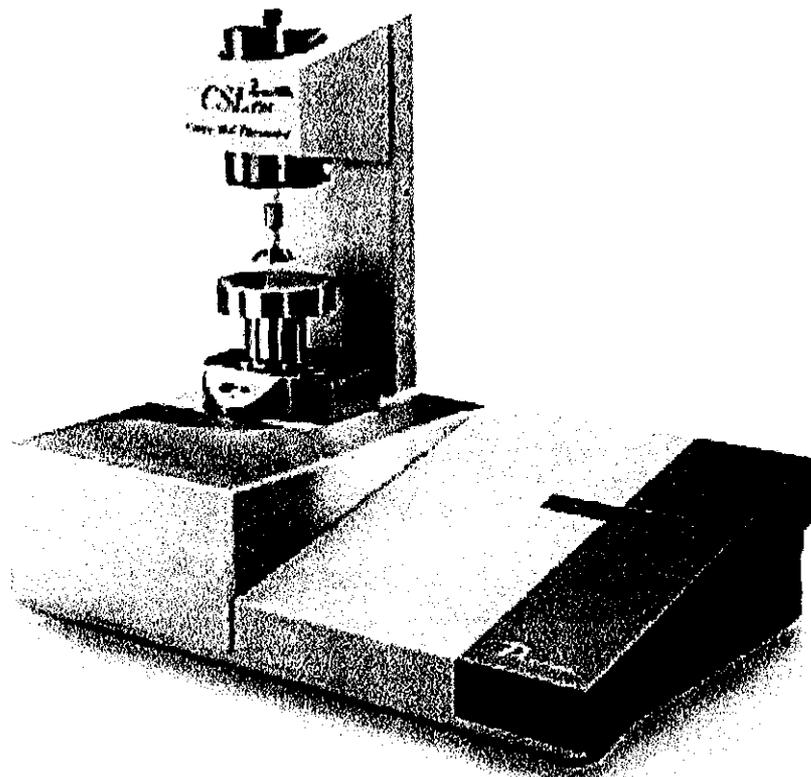


Figura 2.4-1 Reómetro de esfuerzo controlado Carri-Med CSL 100

A pesar de que existe una amplia selección de los sistemas de medición para la caracterización reológica de materiales poliméricos, existen tres tipos de sistemas principales de medición categorizados de acuerdo con su geometría^(50,66): cilindros concéntricos, de cono y plato, y platos paralelos. La mayoría de estos sistemas son muy versátiles y pueden ser utilizados para la obtención de resultados reológicos útiles. Específicamente en este análisis se seleccionó una geometría de cono y plato, la cual resulta ser la geometría más versátil y puede ser encontrada en una gran variedad de presentaciones, de acuerdo a su ángulo, y de tamaños, de acuerdo a su diámetro. En este reómetro el plato lo constituye la superficie del sistema Peltier y el cono es sujetado al rodillo de control de aire. La selección apropiada del tamaño del cono y del ángulo puede llegar a optimizar los resultados, pero no tiene un valor único para la obtención de mediciones exitosas. En la figura 2.4-2 se pueden observar los factores que se toman en cuenta al seleccionar la geometría de cono y plato deseada, sin embargo un sistema de 4 cm de diámetro y 2° de ángulo parece aportar resultados adecuados para todo tipo de muestras, exceptuando aquellas de baja viscosidad (por ejemplo agua). Este es el tipo de sistema cono y plato seleccionado para el desarrollo de los análisis de los materiales estudiados. En general la geometría de cono y plato aporta buenos resultados para la mayoría de los fluidos de viscosidad media, es decir aquellos lentos para escurrir o semisólidos. Cada cono de manera general presenta el valor exacto del ángulo que lo describe, así como de la separación entre cono y plato (gap) recomendada para realizar las mediciones reológicas. Esta distancia debe de ser asignada antes de iniciar cualquier medición reológica, tomando en cuenta que dicha distancia puede afectarse con cambios significativos en la temperatura.

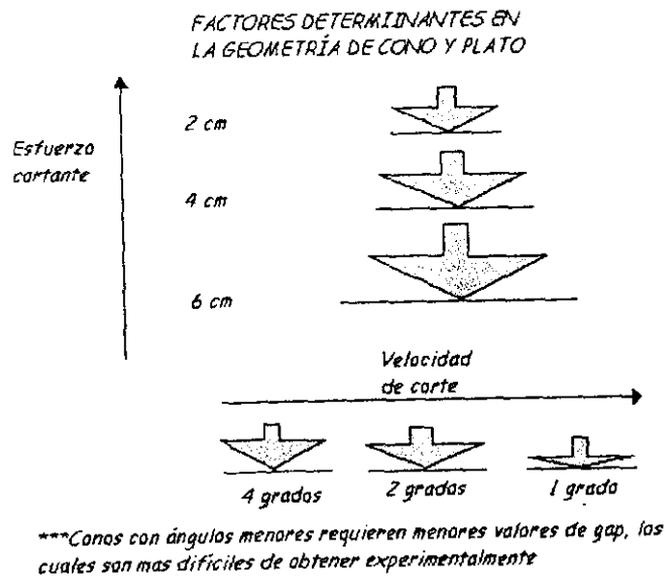


Figura 2.4-2 Geometría de medición de cono y plato

Dentro de los procedimientos incluidos en el "software" del reómetro, se seleccionó el análisis oscilatorio que involucra realizar pequeñas perturbaciones en el material estudiado⁽⁵⁰⁾. Esto provee gran cantidad de información acerca de la estructura de los materiales. Esta técnica difiere de la relajación de esfuerzos (creep) en que analiza elementos estructurales por medio de tiempos de respuesta relativamente cortos. En esta técnica el esfuerzo aplicado varía en forma de una onda sinusoidal, cuya amplitud es proporcional al torque o esfuerzo aplicado y, al variar la frecuencia, el reómetro modula la velocidad en la cual el esfuerzo aumenta y disminuye, aunque en este caso estas variaciones no son llevadas a cabo en forma lineal.

Como en el caso de la técnica de relajación de esfuerzos (creep), la magnitud del esfuerzo aplicado es de vital importancia, debido a que si es demasiado grande se puede alterar la estructuración de la muestra, falseando las propiedades mecánicas de los materiales. La esencia del análisis oscilatorio es la de analizar diferentes estructuras dentro de la muestra de una manera no-destructiva. Como regla general conviene manejar bajos esfuerzos en lugar de valores altos de esfuerzo para evitar el daño de la estructura de la muestra.

Al aplicar una onda de esfuerzos sinusoidal a una muestra existen dos formas posibles de respuesta; la respuesta resultante de la deformación puede surgir como una segunda onda sinusoidal, o como una onda distorsionada. La distorsión ocurre por procesos mecánicos ocasionados por fuerzas o interacciones dentro de la estructura de la muestra, que son esencialmente gobernados por relaciones no lineales. Resulta difícil obtener información adecuada de ondas de respuesta que se encuentren distorsionadas. A ciertos valores de esfuerzo, la respuesta de la deformación al esfuerzo aplicado es lineal resultando una onda de deformación sinusoidal; esta respuesta caracteriza la región viscoelástica lineal y es la única región que proporciona datos con significado útil y absoluto.

La onda de deformación resultante puede variar en relación con la onda de esfuerzo aplicada, de acuerdo a su fase. La relación de fase de las dos ondas provee información sobre el tipo de respuesta que la muestra esta presentando: elástica o viscosa. Una respuesta puramente elástica se caracterizará por un ángulo de fase de cero, mientras que la respuesta de un fluido puramente viscoso se caracteriza por un ángulo de defasamiento de 90°; así, un fluido viscoelástico de manera general se encontrará dentro de estos dos comportamientos extremos.

El reómetro mide una fase "pura", la cual junto con la amplitud forman la base de todos los datos producidos en el menú de oscilación⁽⁶⁶⁾. Esta fase "pura" incluye el efecto de la inercia asociada con el reómetro mismo y con la geometría seleccionada. De esta manera, resulta crítico seleccionar el valor de inercia correcto de acuerdo a la geometría de medición, para que vía el "software" se realicen las correcciones necesarias para obtener el ángulo de fase reológicamente importante, denominado delta (δ), al cual se le corrigen los efectos de inercia dejando tan sólo la contribución correspondiente a la respuesta de la muestra analizada.

La selección de las opciones apropiadas dentro del menú de oscilación es vital, permitiendo controlar el desplazamiento, el torque aplicado, la frecuencia de deformación y el monitoreo de una gran cantidad de variables reológicas.

Metodología de la caracterización

De acuerdo a los procedimientos incluidos para el análisis de una muestra, el reómetro permite realizar pruebas en el modo manual, realizar barridos de frecuencias de deformación, barridos de tiempos de deformación, barridos de esfuerzo y barridos de temperatura⁽⁶⁶⁾.

La caracterización de las muestras analizadas se llevó a cabo primero realizando un análisis en el modo manual, para identificar la región viscoelástica lineal de la muestra. Una vez que la muestra y los detalles del sistema de medición han sido alimentados, este modo de experimentación manual permite asignar un valor de torque o esfuerzo a cualquier frecuencia dentro del rango del aparato y, observando el efecto de dicha deformación sobre las variables seleccionadas, se decide si la respuesta de la muestra a la oscilación es lineal. Este procedimiento se llevó a cabo para analizar la repetibilidad del aparato en un rango de esfuerzos, así como para identificar la región viscoelástica lineal de las muestras analizadas.

Para asegurar que la muestra esta respondiendo dentro de las fronteras de la región viscoelástica lineal, se deben satisfacer las siguientes condiciones⁽⁶⁶⁾:

1. La onda de respuesta debe ser sinusoidal, aunque no necesariamente debe de encontrarse libre de ruido, especialmente a valores bajos de esfuerzos y frecuencias. (Figuras 2.4-3 y 2.4-4)
2. El ángulo de fase delta no debe exceder los 90°, de otra forma los efectos de inercia se encontrarán dominando la respuesta
3. El incremento en desplazamiento o porcentaje de deformación debe ser lineal con el incremento en el esfuerzo.
4. Los valores de los módulos de almacenamiento G' y la viscosidad dinámica η' , deben permanecer constantes mientras las mediciones se lleven a cabo dentro de la región viscoelástica lineal.

Una vez identificada la región en donde la respuesta es lineal, se selecciona un valor de esfuerzo o torque dentro de la misma, el cual será el esfuerzo al cual se llevarán a cabo los procedimientos posteriores para explorar la estructura de la muestra.

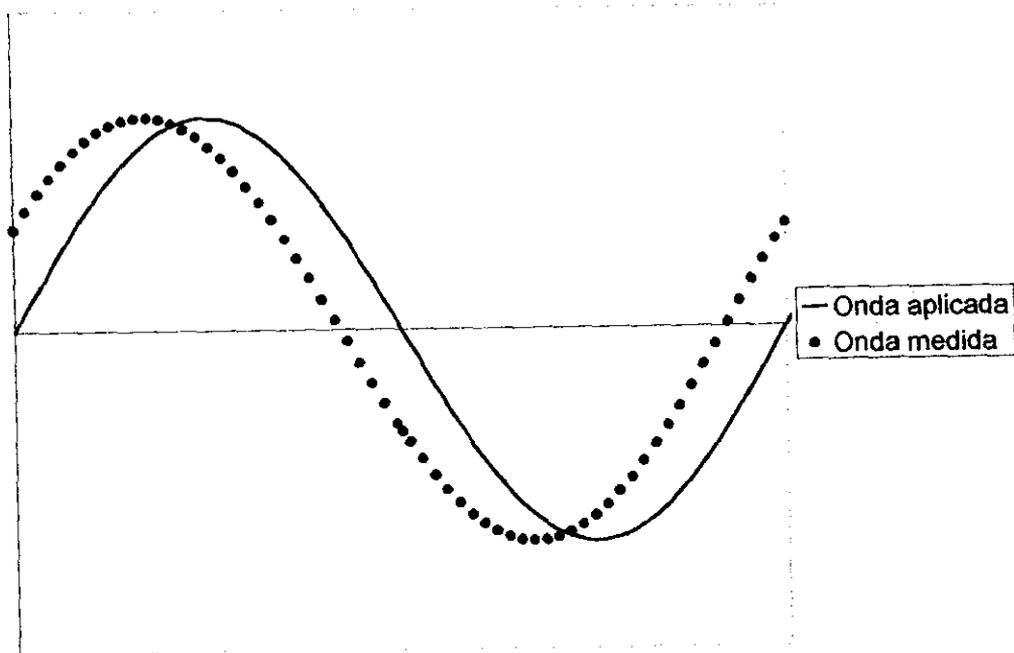


Figura 2.4-3 Ejemplo de onda de respuesta aceptable

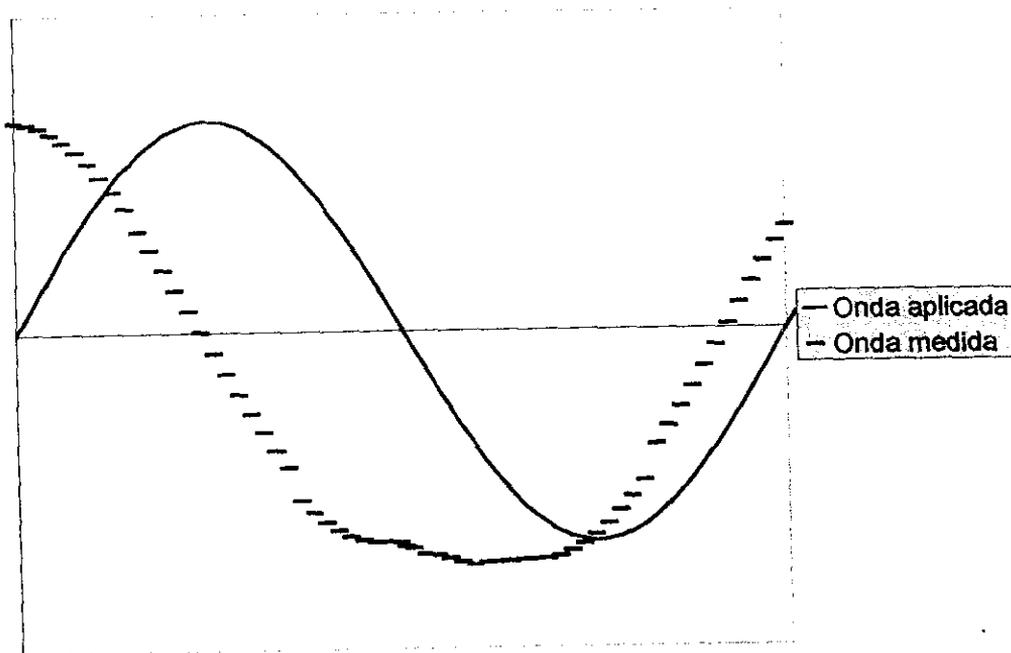


Figura 2.4-4 Ejemplo de onda de respuesta inaceptable

En el caso de las muestras analizadas, el modo manual proporcionó un intervalo de esfuerzos en donde la respuesta viscoelástica era lineal, y en donde el aparato presentaba repetibilidad (Figura 2.4-5). La selección del esfuerzo aplicado en el posterior barrido de frecuencias realizado a todas las muestras, fue perfeccionada mediante la aplicación de un procedimiento de barrido de esfuerzos. El barrido de esfuerzos, así como el modo manual, facilita la localización de la zona viscoelástica lineal (Figuras 2.4-6 y 2.4-7). Si la viscosidad dinámica η' , el módulo elástico G' y el porcentaje de deformación son monitoreados dentro de un intervalo de esfuerzos o torques, de acuerdo a las condiciones mencionadas anteriormente, se puede llevar a cabo la selección de un esfuerzo adecuado para la obtención de datos reológicos absolutos. Una vez seleccionado el valor del esfuerzo, se analizó la respuesta viscoelástica de todas las muestras mediante un barrido de frecuencias de tipo logarítmico para una temperatura dada, para determinar cómo los parámetros estructurales G' , G'' y η' son afectados al cambiar la frecuencia de deformación (Figura 2.4-8). El cambio del ángulo de fase delta se dará a medida que la muestra se mueva del comportamiento viscoso a bajas frecuencias ($\delta \rightarrow 90$), al comportamiento elástico a altas frecuencias ($\delta \rightarrow 0$).

A continuación se muestran las gráficas correspondientes al proceso de caracterización para la muestra F-1602, descrito en los párrafos anteriores.

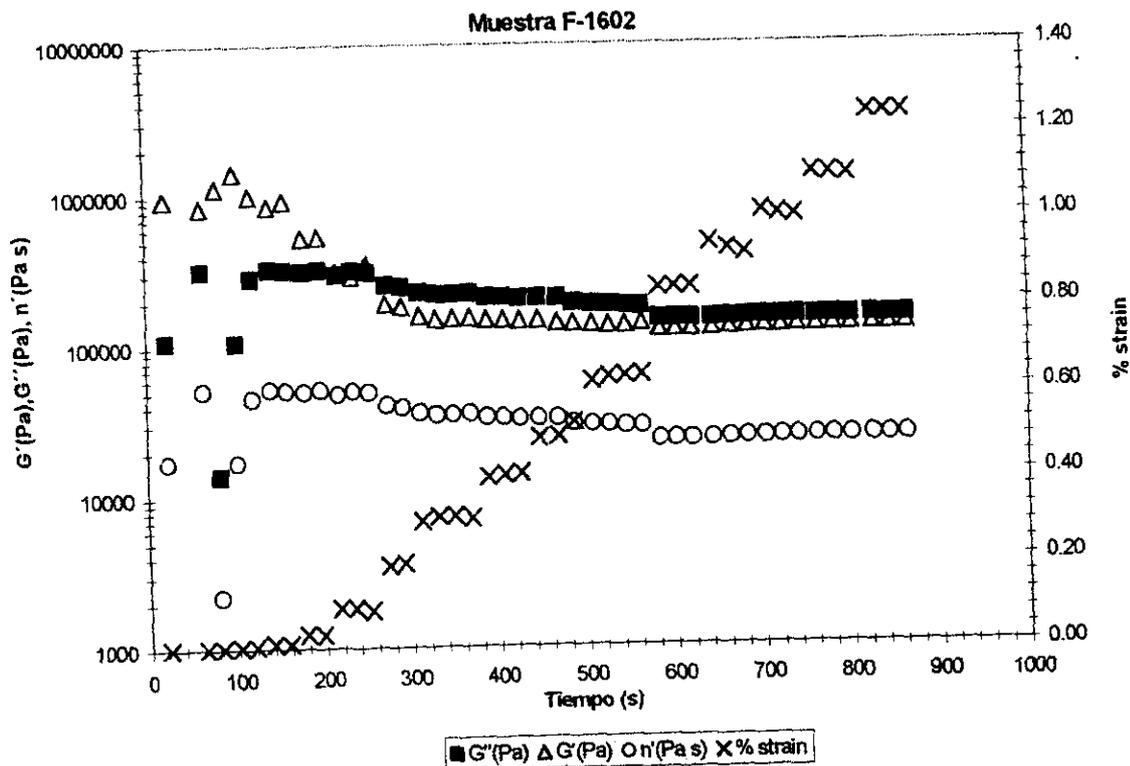


Figura 2.4-5 Modo Manual, Prueba de repetibilidad a 50 °C.

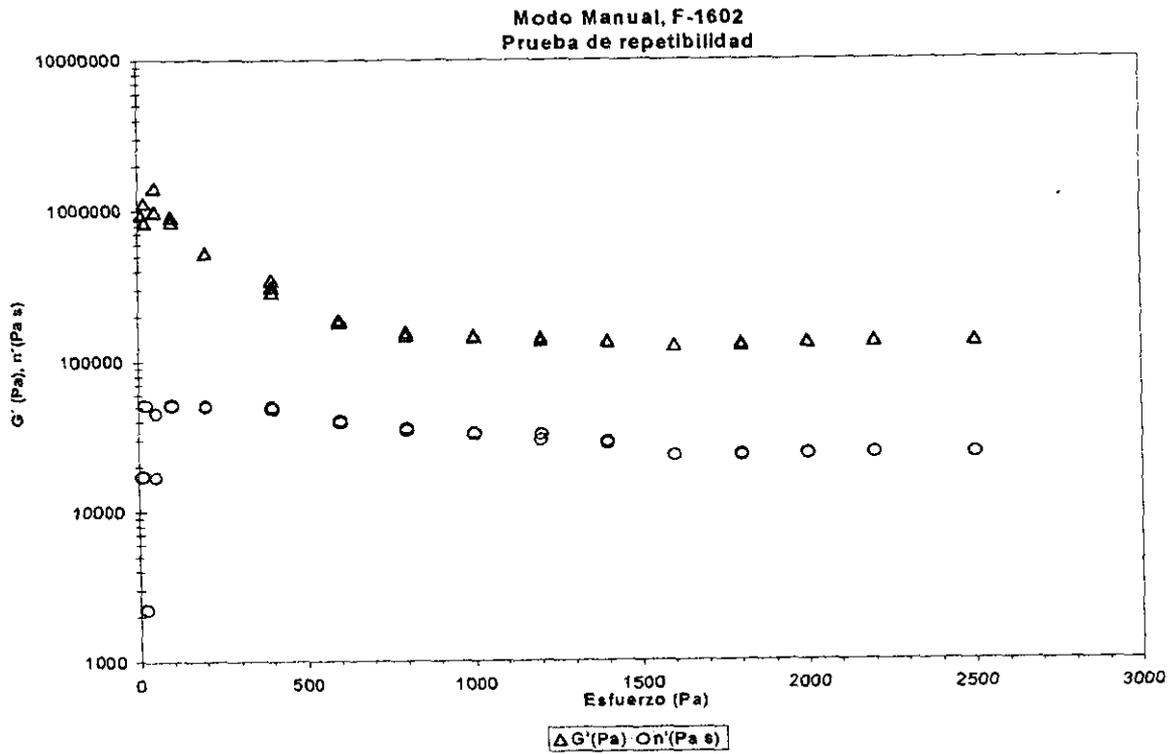


Figura 2.4-6 Modo Manual, selección de un esfuerzo a 50 °C.

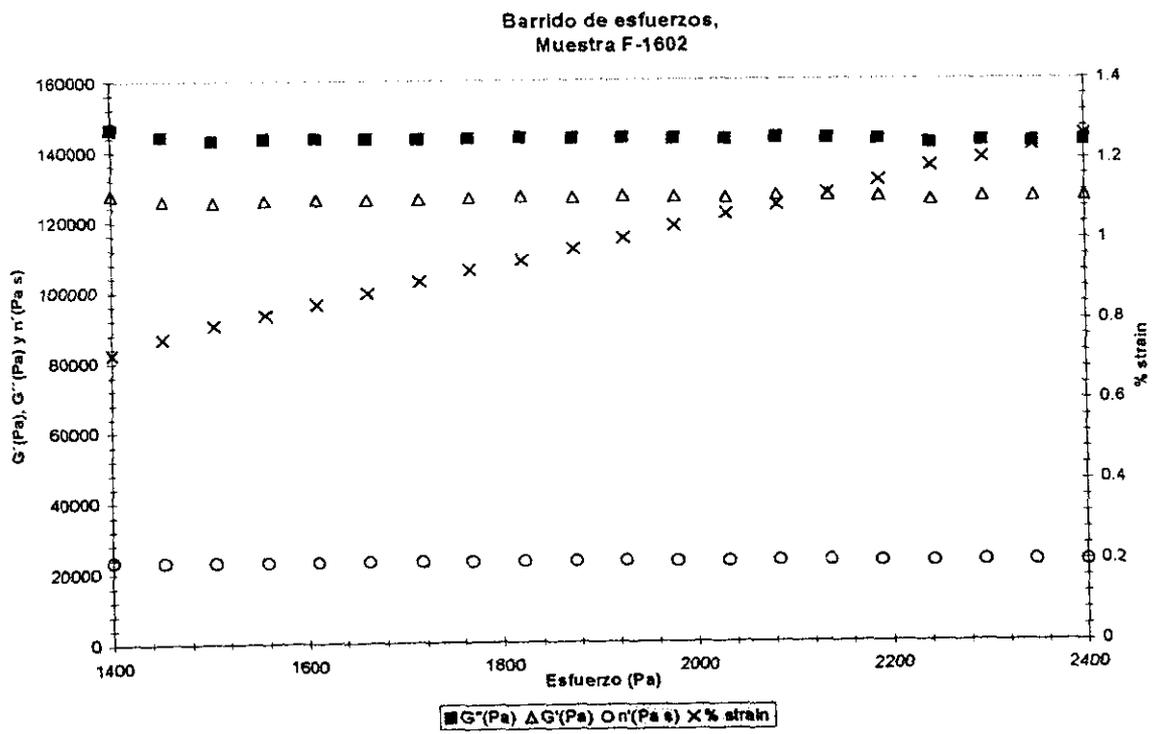


Figura 2.4-7 Barrido de esfuerzos, selección de un esfuerzo a 50 °C.

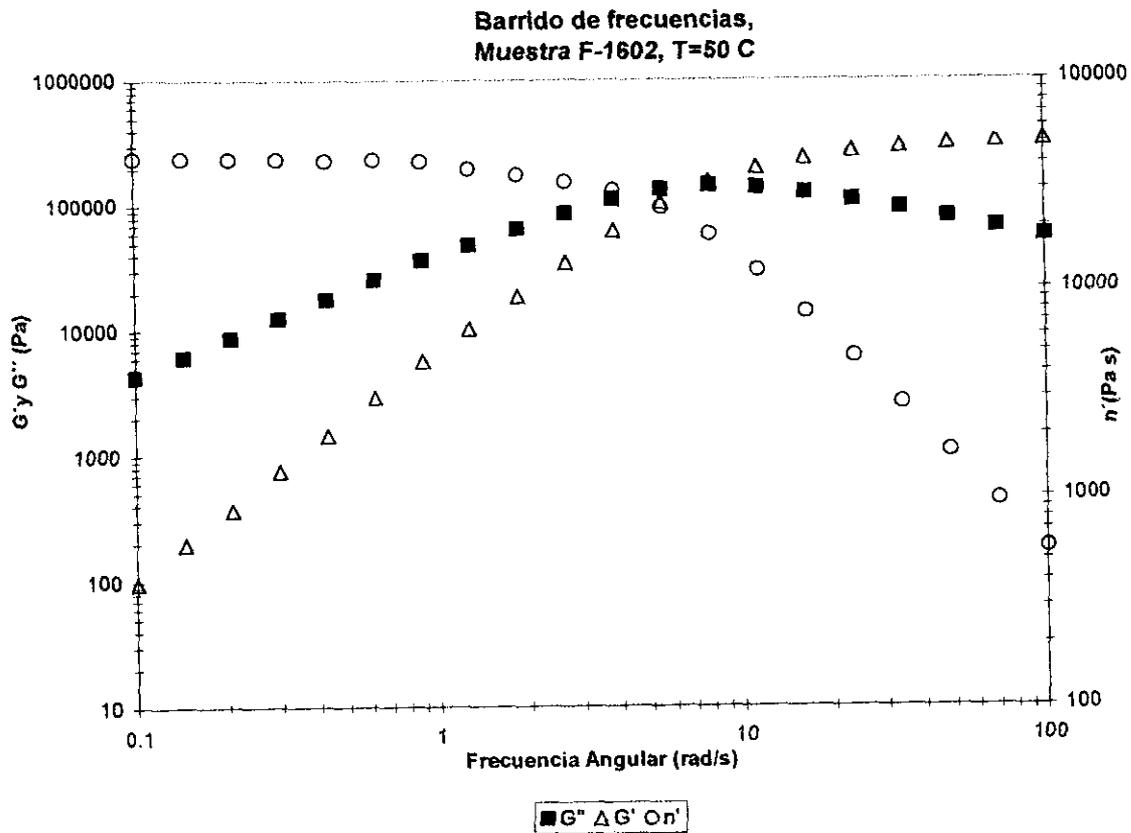


Figura 2.4-8 Barrido de frecuencias

Cabe mencionar que el análisis de las muestras del presente estudio, involucró las técnicas mencionadas anteriormente, sin embargo, para obtener datos viscoelásticos que comprendieran el intervalo de frecuencias necesario para describir las regiones viscoelásticas de flujo o zona terminal, y la región de entrelazamientos, se realizó el barrido de frecuencias a varias temperaturas, con el objetivo de obtener, mediante la superposición tiempo-temperatura de los datos, curvas maestras del comportamiento viscoelástico de los materiales analizados a una determinada temperatura. Son estas curvas maestras las que se utilizan para describir el comportamiento viscoelástico de los materiales, para obtener los valores de las variables reológicas determinantes en este estudio, para el análisis de la influencia de la arquitectura de cadena presente en cada material sobre estas propiedades reológicas, así como también para la aplicación de los diferentes modelos reológicos utilizados para describir y analizar el comportamiento de los materiales poliméricos estudiados.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

A. ANÁLISIS DE VISCOSIDAD A CORTE CERO, η_0

En el campo de la reología, la viscosidad a corte cero, η_0 , es un parámetro importante que caracteriza significativamente el comportamiento de flujo. La viscosidad a corte cero se encuentra relacionada con el peso molecular, por lo que resulta un parámetro de importancia fundamental y puede ser empleado en la caracterización de un polímero. Además de esto, η_0 se considera en teorías moleculares de viscoelasticidad, como en los modelos de Rouse⁽⁵⁰⁾ y de Doi-Edwards⁽²⁷⁾. Comúnmente, es necesario conocer el valor de η_0 para que dichas teorías puedan ser utilizadas para estudiar el comportamiento viscoelástico de un material polimérico. Desde un punto de vista práctico, η_0 es esencialmente una propiedad de bajo esfuerzo de corte y puede resultar de importancia en situaciones en donde se desarrollan bajos esfuerzos, por ejemplo, en aplicaciones de transporte y almacenamiento. De esta manera, η_0 tendrá una importante aportación en el análisis de procesos tales como el flujo a bajas temperaturas de materiales elastoméricos.

La viscosidad a corte cero puede ser determinada experimentalmente mediante distintos métodos, tales como la deformación estacionaria o flujo, técnicas dinámico-mecánicas, y métodos de relajación de esfuerzos (creep). De manera general, en todas estas técnicas la determinación de η_0 se hace más difícil a medida que el peso molecular del polímero es mayor. La determinación experimental de η_0 surge indirectamente del análisis de los datos dinámico-mecánicos de una especie polimérica. La figura 3.1.A-1 ilustra el caso específico para la determinación experimental de η_0 para el sistema F-1801; en ella se puede observar que la viscosidad dinámica, η' , a bajas frecuencias llega a un valor constante: el valor correspondiente a la viscosidad a corte cero.

Las expresiones correspondientes a la magnitud de η_0 , obtenidas directamente de la teoría de viscoelasticidad lineal son las siguientes

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{G''}{\omega} \right) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'$$

(Ecuación 1)

La determinación de un valor experimental de η_0 no resulta siempre una empresa fácil, por lo que se han propuesto diferentes modelos y expresiones que permiten obtener una estimación muy adecuada para una determinada especie polimérica⁽⁵⁹⁾. El relacionar la magnitud de η_0 con algunas cantidades cuya medición experimental es relativamente fácil ha sido objeto de estudio por muchos años.

En el presente trabajo, para los materiales poliméricos analizados, además de obtenerse un valor para η_0 directamente de datos experimentales, se utilizaron dos diferentes acercamientos teóricos a la magnitud de η_0 , con el objetivo de analizar la precisión de sus predicciones, así como de analizar la validez de los valores obtenidos de manera experimental.

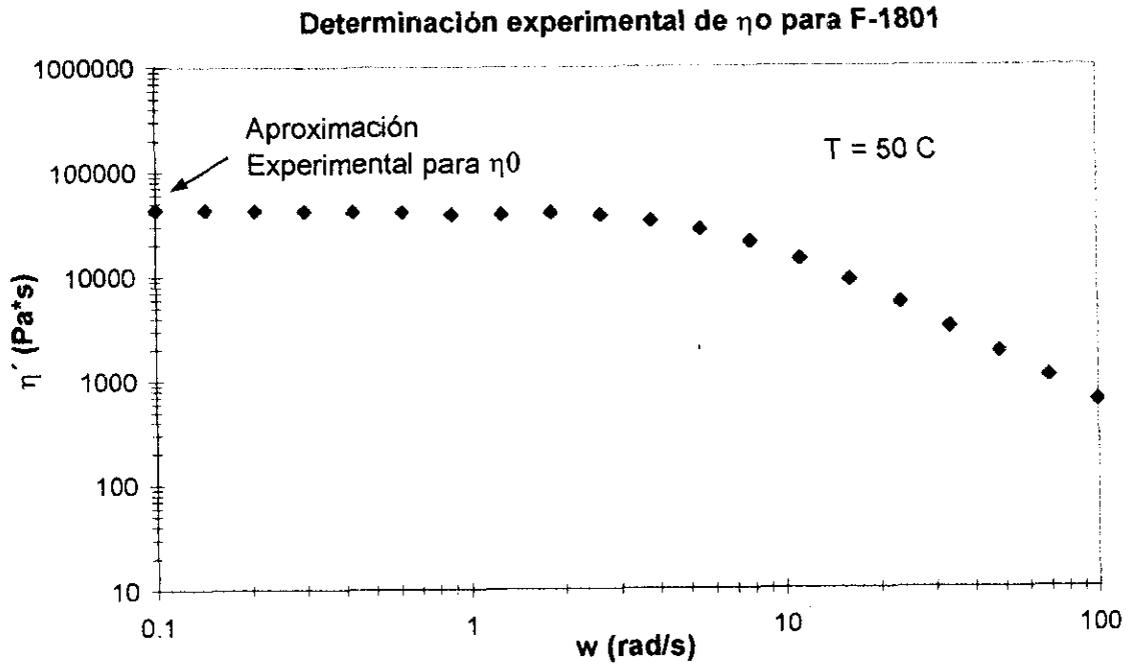


Figura 3.1.A-1 Determinación experimental de η_0

El primero de estos acercamientos es el propuesto por Rahalkar y Tang en 1987⁽²³⁾, para la determinación de viscosidades a corte cero de polibutadienos lineales a partir del valor de frecuencia correspondiente al punto de cruce de los módulos dinámicos. Dichos autores proponen que en el espectro dinámico-mecánico obtenido directamente de mediciones reológicas, el punto de cruce, esto es el punto en donde $G'' = G'$, resulta ser un parámetro determinante. La frecuencia a la cual este cruce ocurre puede relacionarse directamente con el valor del peso molecular de la especie polimérica. Debido a que es ampliamente conocido que la viscosidad a corte cero depende también del peso molecular, resulta razonable suponer que existirá una relación entre la frecuencia de cruce y la magnitud de η_0 . El modelo hace sus predicciones basándose en el modelo reológico de Doi-Edwards⁽²⁷⁾, suponiendo que los desplazamientos presentes en los sistemas poliméricos estudiados se llevan a cabo, predominantemente, por reptación. De esta manera, para una molécula polimérica monodispersa, los módulos de almacenamiento y de pérdida estarán dados por las siguientes relaciones:

$$G' = \frac{8}{\pi^2} G_N^0 \sum_{p, \text{impar}} \frac{1}{p^2} \frac{\left(\frac{\omega\tau}{p^2}\right)^2}{1 + \left(\frac{\omega\tau}{p^2}\right)^2}$$

(Ecuación 2)

$$G'' = \frac{8}{\pi^2} G_N^0 \sum_{p, \text{impar}} \frac{1}{p^2} \frac{\frac{\omega\tau}{p^2}}{1 + \left(\frac{\omega\tau}{p^2}\right)^2}$$

(Ecuación 3)

donde ω es la frecuencia en (rad/s), p es un entero positivo y representa los modos normales de movimiento, G_N^0 es el módulo de meseta y τ representa el valor del tiempo de desenredamiento característico del modelo de Doi-Edwards.

Con la definición de η_0 a partir de la teoría de viscoelasticidad lineal, se obtiene una expresión para η_0 de acuerdo con el modelo de reptación

$$\eta_0 = \frac{8}{\pi^2} G_N^0 \sum_{p, \text{impar}} \frac{\tau}{p^4} = \frac{\pi^2}{12} G_N^0 \tau$$

(Ecuación 4)

El punto de cruce, si resulta observable, ocurre a frecuencias relativamente bajas. Para el caso de frecuencias lo suficientemente bajas, esto es, para $(\omega\tau/p^2)^2 \ll 1$, las expresiones para los módulos dinámicos se reducen a

$$G' \propto \sum_{p, \text{impar}} \frac{1}{p^6}$$

$$G'' \propto \sum_{p, \text{impar}} \frac{1}{p^4}$$

(Ecuaciones 5 y 6)

Como p es un número entero y positivo, por lo tanto, la suma de la serie aritmética $\sum 1/p^4$ esta dada por

$$\sum_{p, \text{impar}} \frac{1}{p^4} = \frac{\pi^4}{96} = 1.0148$$

(Ecuación 7)

El primer término de la serie es 1, el cual contribuye en más del 98%. De esta manera, como una aproximación, la contribución de los términos para $p > 1$ puede ser eliminada. Se puede demostrar que dicha aproximación es válida para valores por lo menos cercanos a $\omega\tau = 1$. Sin considerar los términos para $p > 1$, y sustituyendo el valor de $p = 1$ en las ecuaciones 2 y 3 se obtiene

$$G' = \frac{8}{\pi^2} G_N^0 \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$G'' = \frac{8}{\pi^2} G_N^0 \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

(Ecuaciones 8 y 9)

Para el punto correspondiente a la frecuencia de cruce, ω_{cruce} , se obtiene

$$\frac{(\omega_{cruce} \tau)^2}{1 + (\omega_{cruce} \tau)^2} = \frac{\omega_{cruce} \tau}{1 + (\omega_{cruce} \tau)^2} \quad (\text{Ecuación 10})$$

por lo que

$$\tau = \frac{1}{\omega_{cruce}} \quad (\text{Ecuación 11})$$

De esta manera el tiempo de desentrelazamiento puede ser identificado con la frecuencia de cruce. Combinando este resultado con la ecuación 4, se obtiene una expresión para la viscosidad a corte cero

$$\eta_0 = \frac{\pi^2}{12} G_N^0 \frac{1}{\omega_{cruce}} \quad (\text{Ecuación 12})$$

De esta expresión, tanto el módulo de meseta, G_N^0 , como ω_{cruce} pueden ser obtenidas experimentalmente, resultando posible obtener directamente un valor de la viscosidad a corte cero, evitando realizar el análisis reológico a frecuencias lo suficientemente bajas para obtener una predicción experimental adecuada. En el presente estudio el valor de la frecuencia de cruce se obtuvo a partir del inverso del valor del tiempo de desentrelazamiento obtenido del modelo de Doi-Edwards.

Esta predicción fue posteriormente analizada por los mismos autores⁽²²⁾ para polibutadienos con valores de polidispersidad ligeramente superiores ($M_w/M_n < 1.7$), realizando las mismas aproximaciones, y concluyendo en su análisis que la expresión anterior es igualmente válida para polímeros que presenten dichos valores de polidispersidad, suponiendo siempre que el mecanismo de desplazamiento de cadenas dominante es el de reptación. Este resultado es una nueva contribución a la idea general de que dentro de estos intervalos de polidispersidad, η_0 no depende en gran medida de la distribución de pesos moleculares del material analizado.

La otra aproximación utilizada en el presente estudio para calcular los valores de la viscosidad a corte cero, es la expresión propuesta por Colby en 1987⁽³⁾. En este caso el valor de la viscosidad a corte cero se obtiene directamente de la siguiente expresión

$$\eta_0 = 2.21 \left[\frac{G'}{\omega} \right]_{max} \quad (\text{Ecuación 13})$$

El valor de η_0 se obtiene directamente del análisis de la gráfica de G'/ω contra ω , calculando el valor máximo de G'/ω y sustituyéndolo en la expresión anterior. Colby recomienda esta expresión especialmente cuando el valor de η_0 no puede ser determinado experimentalmente, debido a muestras de alto peso

molecular o a distribuciones de peso molecular extremadamente amplias. A pesar de que la ecuación anterior fue evidentemente obtenida de una manera semi empírica, a partir de la curva de $G'(\omega)/\omega$ se puede demostrar que por medio de las ecuaciones de los módulos dinámicos (Ecuaciones 2 y 3), de acuerdo con el modelo de reptación, se obtiene una expresión semejante, siendo 2.03 el coeficiente numérico incluido en la ecuación, el cual sin embargo, será válido únicamente para sistemas monodispersos. El empleo de esta ecuación, como se mencionó antes, requiere del análisis de la función G'/ω , y de la determinación de su máximo, como se muestra a continuación en la figura 3.1.A-2 para el caso de la muestra F-1602.

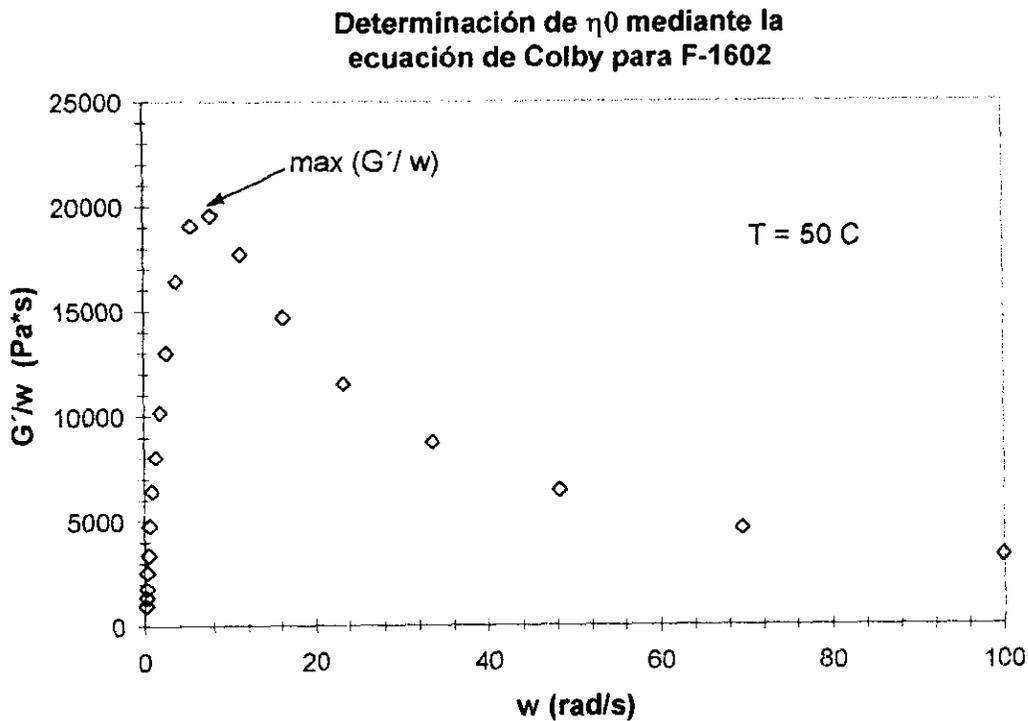


Figura 3.1.A-2 Análisis de la función G'/ω para la determinación del valor de η_0 para el caso de la muestra F-1602

Los valores de η_0 para los materiales investigados se muestran en la Tabla 3.1.A-1. En dicha tabla se presentan junto con las determinaciones experimentales de η_0 para cada material, los resultados obtenidos empleando las dos aproximaciones descritas previamente. Por su parte, en la tabla 3.1.A-2, se muestran los valores utilizados para calcular las aproximaciones de la magnitud de η_0 para cada material estudiado. Cabe mencionar que en todos los casos el valor de η_0 se determinó del análisis del comportamiento del material a una temperatura de 50 °C, y no mediante la curva maestra obtenida mediante la superposición tiempo-temperatura.

Tabla 3.1.A-1 Viscosidad a corte cero η_0 para los materiales incluidos en este estudio.

POLÍMERO	η_0 Experimental (KPa*s)	η_0 calculada de con ω_{cruce} (KPa*s)	η_0 calculada de con la ecuación de Colby (KPa*s)
Polibutadieno B-701	670.25	663.23	664.24
F-1602	42.6	46.06	43.25
F-1602X	45	47.7	42.83
F-1703	62	62.18	47.9
F-1701X	83	79.45	85.42
F-1801	43.75	44.9	46.15
F-1801X	43.9	43.87	43.57
F-3602	0.37	0.42	0.37
F-3602X	0.42	0.47	0.36
F-3701	410	394.45	382
F-3701X	360	378.82	363.94
F-3703	3.5	2.99	2.45
F-3703X	3.9	3.8	3.47
F-3801	24.57	22.8	21.06
F-3801X	24.6	22.52	26.54

Tabla 3.1.A-2 Parámetros utilizados para calcular los valores de viscosidad a corte cero η_0 para los materiales incluidos en este estudio. (T = 50 C), reportados en la tabla 3.1.A-1.

POLÍMERO	G_N^0 (MPa)	Frecuencia de cruce ω_{cruce} (rad/s)	Máximo de (G' / ω) (Pa*s/rad)
Polibutadieno B-701	1.05	1.30	300561
F-1602	0.4	7.14	19572
F-1602X	0.4	6.90	19381
F-1703	0.42	5.56	21664
F-1701X	0.42	4.35	38650
F-1801	0.42	7.69	20884
F-1801X	0.42	7.87	19717
F-3602	0.3	588.24	167
F-3602X	0.3	526.32	161
F-3701	0.2	0.42	172837
F-3701X	0.2	0.43	164681
F-3703	0.33	90.91	1109
F-3703X	0.33	71.43	1571
F-3801	0.33	11.90	9528
F-3801X	0.33	12.05	12011

Analizando estos resultados se puede observar que las predicciones realizadas por medio del valor de la frecuencia de cruce de los módulos dinámicos son muy acertadas, presentándose en el peor de los casos, una desviación aproximada al 14% (F-3703). Esto además de probar la validez de la expresión utilizada para el cálculo de η_0 , permite atribuir ciertas características a los sistemas poliméricos estudiados. En principio, se puede sugerir que en la totalidad de los sistemas analizados, el tipo de mecanismo de desplazamiento predominante es el de reptación, lo que directamente propone que el medio de cadenas poliméricas presente en estos materiales es un medio entrelazado. Basándose en la naturaleza de estos materiales, como materiales elastoméricos, e indirectamente de las aseveraciones anteriores, se puede predecir que las cadenas presentes en estos sistemas son muy flexibles, lo que se deberá corroborar al realizar el análisis de G_N^0 . Además de esto, la semejanza entre los valores experimentales y los valores obtenidos empleando la expresión de η_0 con la frecuencia de cruce, la cual se basa en las expresiones para los módulos dinámicos de cadenas monodispersas, permite asegurar que los valores de polidispersidad de los materiales estudiados se encuentran por debajo del límite de aplicación de dicha expresión ($M_w/M_n=1.7$). Este resultado permite corroborar los resultados obtenidos por GPC en cuanto a la distribución de pesos moleculares para los materiales analizados, los cuales serán presentados y discutidos más adelante.

La comparación entre los valores obtenidos mediante esta expresión y los valores experimentales se representa gráficamente en la figura 3.1.A-3.

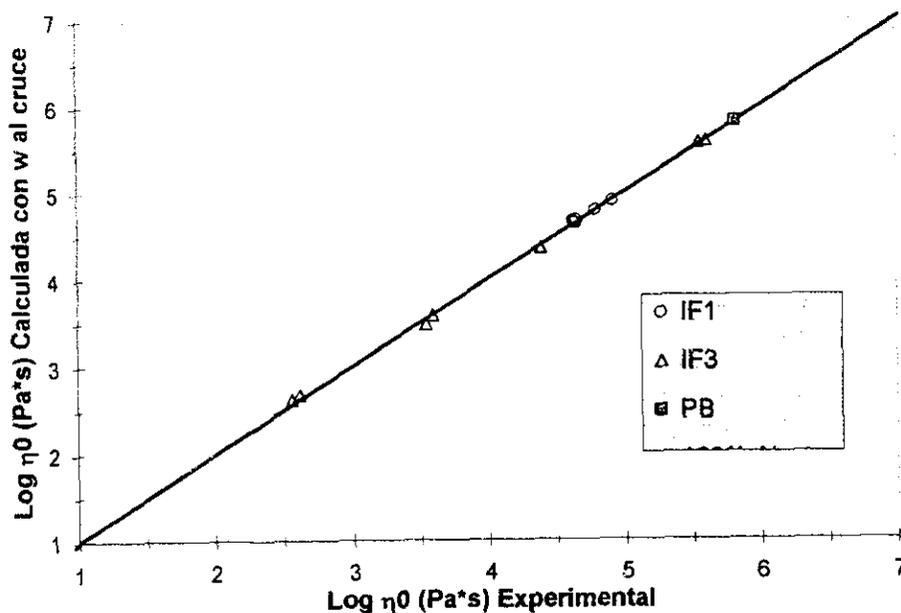


Figura 3.1.A-3 Comparación entre los valores de η_0 calculados mediante la frecuencia de cruce y los valores determinados experimentalmente.

La línea recta con pendiente de 1 que se muestra en la figura, representa un 100% de concordancia entre los valores comparados, por lo que a medida que un punto se aproxime más a esta línea, los valores comparados serán más semejantes. Observando esta gráfica, se corrobora una buena concordancia entre los valores calculados con esta aproximación y los valores determinados experimentalmente. Sin embargo, al realizar el análisis de este tipo de gráficas se debe tener la precaución de considerar que, con el objetivo de incluir en ellas todos los resultados obtenidos, se seleccionan escalas logarítmicas en ambos ejes, lo que de alguna manera puede disminuir la detección de desviaciones entre los valores comparados.

Por otra parte, al comparar los resultados obtenidos mediante la ecuación de Colby con los datos experimentales, se observa que la aproximación realizada para η_0 es en la mayoría de los casos buena, presentándose una desviación máxima del 30%, correspondiente nuevamente a la muestra F-3703. A pesar de esto, se observa que este acercamiento presenta una mejor aproximación al valor de η_0 , para los materiales de menor peso molecular (F-3602 y F-3602X). Sin embargo, se debe considerar que la determinación del máximo en la función de G'/ω , no es directa, y de este valor depende la exactitud de esta predicción. Las desviaciones presentes en este caso (por ejemplo para F-1703), posiblemente estén relacionadas con la medición de los valores de G' , esto es, con un error relacionado con el barrido de frecuencias realizado a este material a esa temperatura, debido a que dicho material no presenta una diferencia significativa en su polidispersidad, ni en los valores de tiempo de relajamiento o módulo de meseta G_N^0 con respecto a los demás materiales obtenidos con IF1.

De esta manera se puede concluir que la ecuación de Colby es una expresión muy útil para predecir de manera sencilla la magnitud de η_0 para polímeros prácticamente monodispersos, la cual puede ser utilizada confiablemente, cuando la determinación experimental de η_0 no pueda realizarse directamente. Igualmente que para el caso anterior, la comparación entre los valores obtenidos mediante la utilización de la ecuación de Colby y los valores experimentales se muestra en la figura 3.1.A-4; nuevamente como en el caso anterior, se incluye en la gráfica la línea que representa un 100% de concordancia entre los valores comparados, observándose que los datos obtenidos se encuentran muy cercanos a la misma.

La comparación entre las predicciones realizadas con las dos aproximaciones descritas en este trabajo, se muestra también de manera gráfica en la figura 3.1.A-5, en donde se observa que son muy semejantes entre sí. En este caso la línea recta de pendiente 1, representará la semejanza entre las predicciones realizadas por ambos métodos. La validez e importancia de las expresiones utilizadas, se fundamenta en que fueron deliberadamente obtenidas para evaluar viscosidades a corte cero de polibutadienos, proporcionando valores muy cercanos a los determinados experimentalmente, presentando discrepancias en la mayoría de los casos menores al 7%, sin incluir parámetros ajustables adicionales, por lo que la determinación de η_0 se realiza de manera directa.

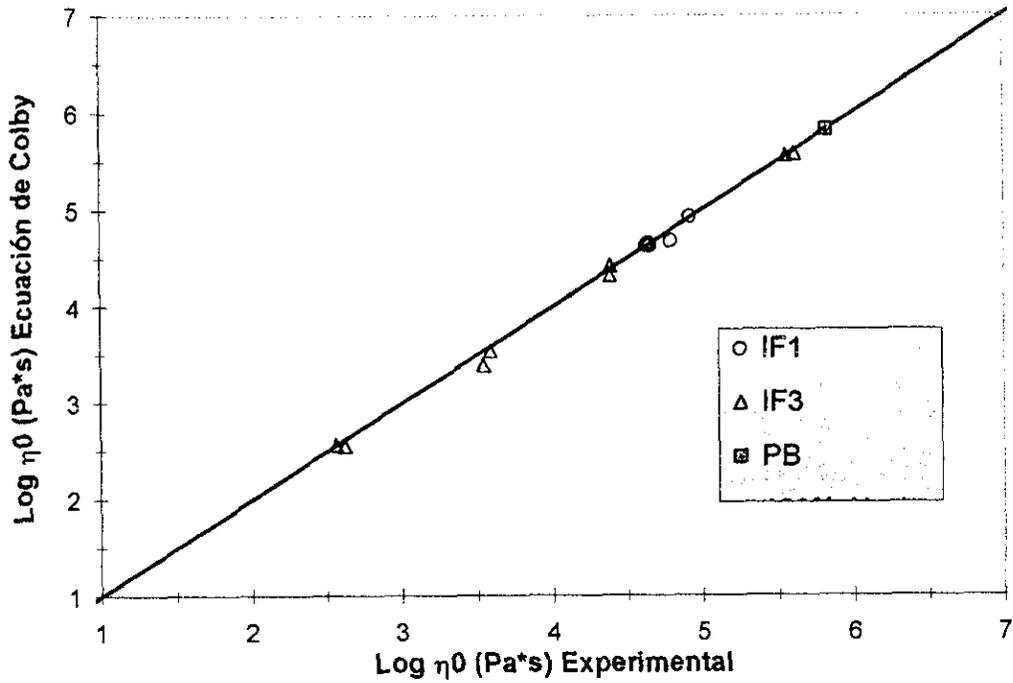


Figura 3.1.A-4 Comparación entre los valores de η_0 calculados mediante la ecuación de Colby y los valores determinados experimentalmente a 50 °C.

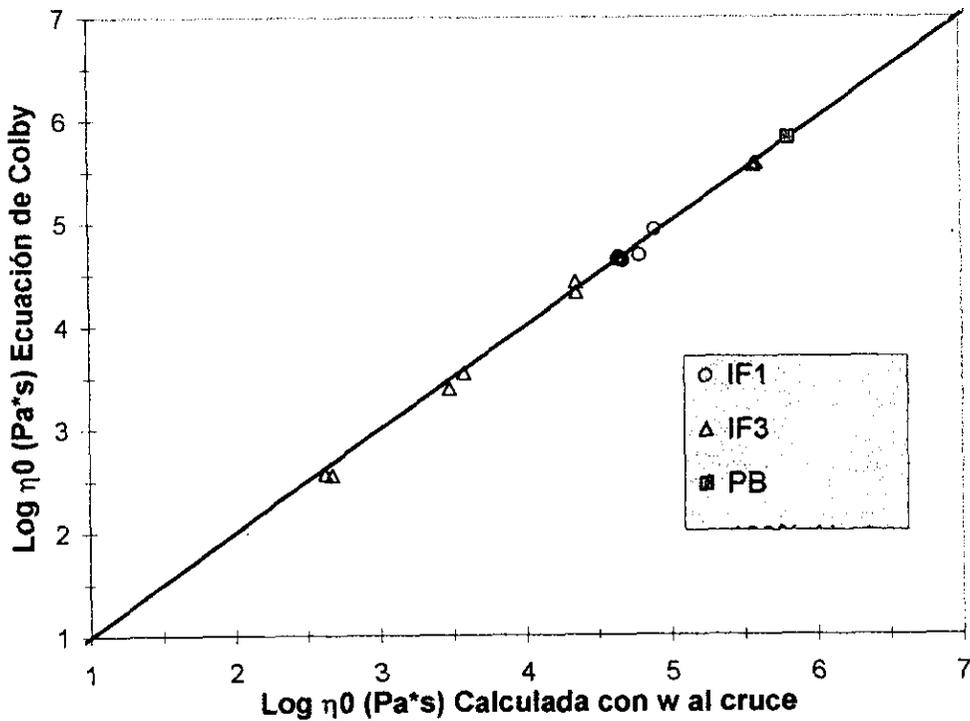


Figura 3.1.A-5 Comparación entre los valores de η_0 calculados mediante la frecuencia de cruce y los valores calculados mediante la ecuación de Colby.

En la figura 3.1.A-6 se observa el comportamiento de la viscosidad dinámica, η' , como una función de la frecuencia; ahí mismo se indican las diferentes predicciones para η_0 realizadas para la muestra F-3801. En este caso en particular, la predicción a partir de la frecuencia de cruce es más cercana al valor determinado experimentalmente, como se muestra en la figura.

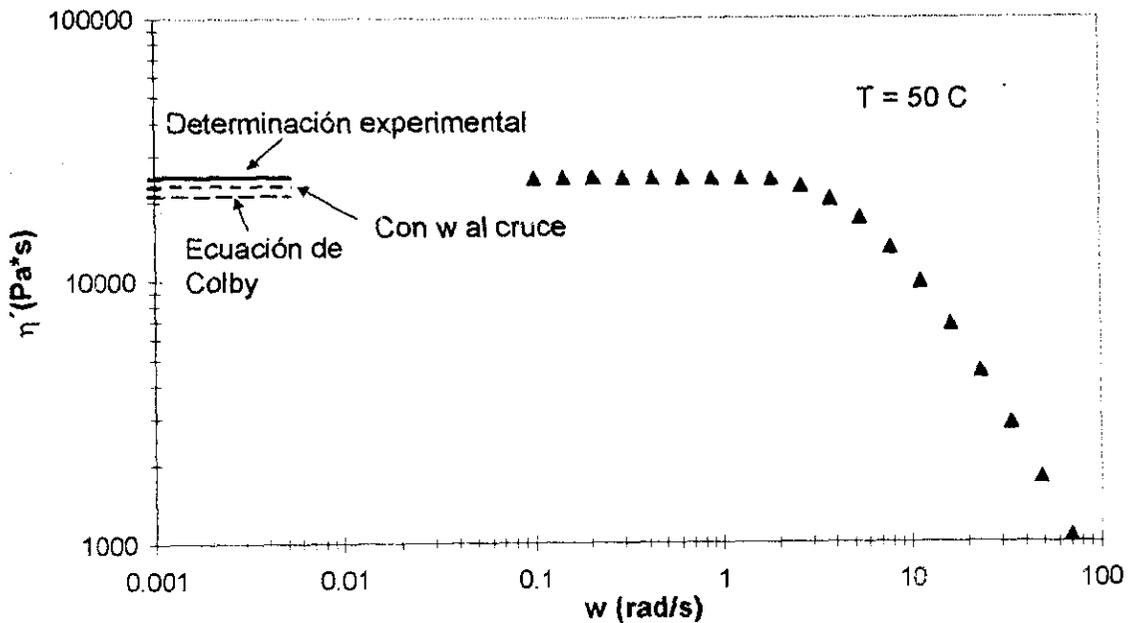


Figura 3.1.A-6 Predicciones realizadas de la viscosidad a corte cero η_0 , para la muestra F-3801 a 50° C.

Relación entre η_0 y M_w

La relación existente entre la viscosidad a corte cero, η_0 , y el peso molecular promedio en peso, M_w , para un polímero polidisperso, ha sido descrita exitosamente por expresiones semi empíricas como la siguiente^(3,5,23,50),

$$\eta_0 = K \cdot M_w^n$$

(Ecuación 14)

en donde K y n son constantes que se obtienen empíricamente, a partir del análisis de un grupo generalmente amplio de muestras con valores de peso molecular y viscosidad a corte cero bien definidos. En el caso de los materiales analizados en éste estudio, la determinación de una expresión semejante a la anterior, realmente no es muy representativa, debido a que el número de muestras evaluadas es relativamente reducido. Por otra parte, un análisis en este sentido, de acuerdo a los valores de peso molecular promedio en peso determinados por GPC, tendrá

sentido únicamente para las muestras sintetizadas a partir de IF3, debido a que, las muestras obtenidas mediante IF1, además de ser tan sólo 3 polímeros, el intervalo de peso molecular que cubren es muy reducido, $248526 < M_w < 281680$, por lo que la dependencia de η_0 con el peso molecular para estos materiales, no proporcionará conclusiones importantes. Por su parte, el análisis para los materiales obtenidos con IF3, cubre un intervalo amplio de peso molecular, $65727 < M_w < 667217$, por lo que es posible obtener características importantes para estos sistemas, teniendo en cuenta que el número de muestras estudiadas es reducido. Este análisis se presenta a continuación en la figura 3.1.A-7.

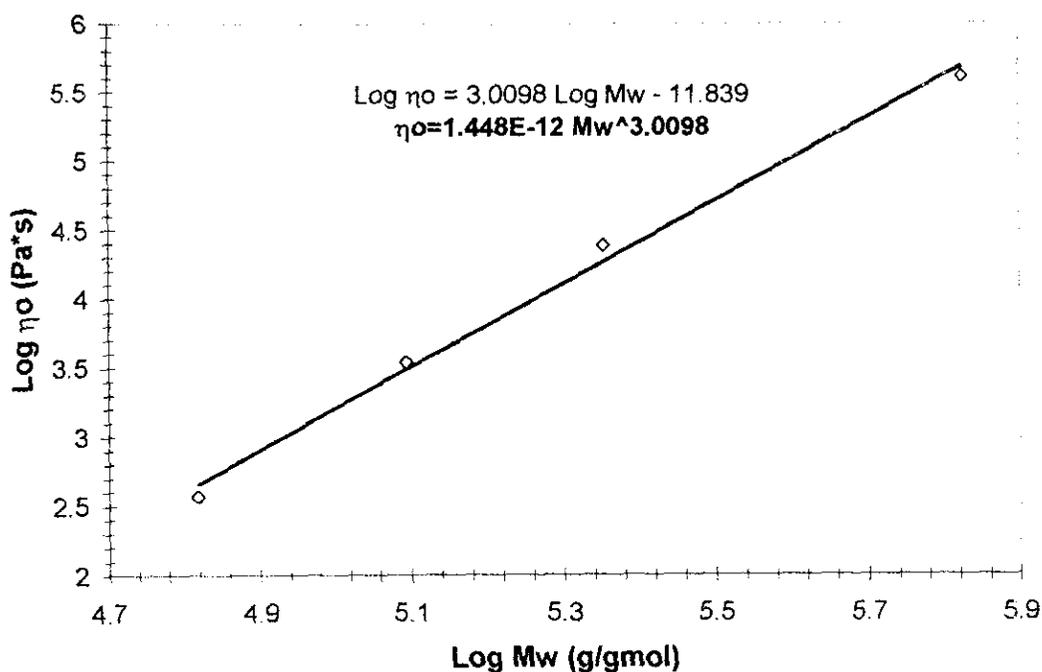


Figura 3.1.A-7 Dependencia de la viscosidad a corte cero con el peso molecular, para polibutadienos obtenidos mediante IF3

El análisis de estos datos permite concluir que el valor de K obtenido difiere en magnitud con los observados para polibutadienos obtenidos a partir de compuestos alquilitados, cuyos valores oscilan entre $3.4E-13$ - $3.7E-13$. Esto en realidad puede ser un indicio de que la inclusión de un grupo voluminoso en la estructura del polibutadieno, promueve cambios importantes en el medio, provocando modificaciones directamente relacionadas con la flexibilidad del polímero, lo que provocaría un cambio significativo en los valores de η_0 relacionados directamente con las dimensiones del ovillo estadístico de los materiales poliméricos. Por otra parte, el valor de n obtenido corrobora la suposición de que el principal tipo de movimiento que presentan las cadenas poliméricas en cuestión es en realidad el de reptación. En la literatura^(3,10,22,26,30,49) se menciona que la predicción del modelo de Doi-Edwards para el valor de n , para un polímero que presente entrelazamientos de cadena, es exactamente 3.0; por lo que el valor de

3.0098, obtenido directamente de la regresión, puede ser un indicio de que el medio formado por las cadenas poliméricas de los materiales obtenidos con IF3, es un medio entrelazado, cuyas cadenas se desplazan principalmente mediante movimientos de reptación.

Si se pretendiera realizar una comparación entre los valores de η_0 de los materiales sintetizados a partir de IF1, con respecto a los valores correspondientes a los materiales obtenidos a partir de IF3, se requeriría comparar especies con una longitud de cadena similar, esto es un valor de peso molecular semejante. Con esta finalidad, se comparan los valores obtenidos para las muestras F-1801 y F-3801, obtenidas respectivamente con IF1 e IF3. Esto se muestra a continuación en la Tabla 3.1.A-3

Tabla 3.1.A-3 Comparación entre los valores de η_0 obtenidos en materiales sintetizados de acuerdo al tipo de iniciador funcionalizado empleado en la síntesis

POLÍMERO	M_w (g/gmol)	Iniciador Funcionalizado	Valor Experimental de η_0 (Pa*s)
F-1801	254320	IF1	43750
F-3801	225084	IF3	24570

Se observa que el valor obtenido para las especies que se sintetizaron a partir de IF1, es decir en este caso F-1801, es considerablemente mayor al obtenido para una especie sintetizada a partir de IF3, en este caso F-3801. Este resultado se puede explicar en función de las diferencias presentes en la naturaleza de los iniciadores funcionalizados en cuestión. Por un lado el grupo presente en el iniciador IF1 es considerablemente mayor al presente en IF3, como puede observarse en la sección 2.1 de este trabajo.

De la teoría de viscoelasticidad lineal, se sabe que la magnitud de η_0 es una medida indirecta del tamaño de ovillo estadístico que la molécula polimérica presenta. Para realizar una comparación entre sistemas, la concentración de ambos debe ser la misma, y específicamente cuando se comparan polímeros en su estado sin diluir, la magnitud de η_0 estará directamente relacionada con las dimensiones características de las cadenas poliméricas en cuestión. Al realizar la comparación entre moléculas con una longitud de cadena semejante, como es el caso, la diferencia entre los valores estará directamente relacionada con la distancia entre las puntas terminales de la cadena, y por tanto con la distancia media cuadrática (r_0^2) característica del sistema polimérico, y de esta manera, con el tamaño del ovillo estadístico del material. El hecho de que los materiales sintetizados a partir de IF1 presenten un valor significativamente superior al de los materiales obtenidos con IF3, indica que la presencia de un grupo más voluminoso en la punta terminal de la cadena promueve cambios significativos en las dimensiones de la cadena, promoviendo mayores valores de r_0^2 , manifestándose evidentemente en la magnitud de η_0 . La diferencia entre los valores de η_0 de ambos sistemas es

demasiado grande para pensar que es provocada por la diferencia existente en el peso molecular de dichas muestras. Esto se puede corroborar por medio de la expresión que relaciona η_0 con el peso molecular peso promedio, M_w , para las especies obtenidas con IF3, descrita anteriormente. Calculando el valor de η_0 para un peso molecular idéntico al que presenta F-1801 (254320 g/gmol), se obtiene un valor de 26.92 KPa*s, que es el que presentaría un material de dicho peso molecular sintetizado a partir de IF3, el cual resulta ser mucho menor al valor de 43.75 KPa*s, correspondiente a la muestra F-1801.

El hecho de que el polibutadieno de referencia analizado, B-701, exhiba un valor de η_0 considerablemente mayor al que presentan todos los materiales obtenidos a partir de iniciadores funcionalizados, a pesar de que su valor de peso molecular peso promedio es menor que la mayoría de las muestras (182082 g/gmol), no puede ser descrito en función de las premisas consideradas anteriormente, y posiblemente estará relacionado con la rigidez de la cadena polimérica, factor que se espera corroborar posteriormente mediante el análisis de los valores obtenidos de G_N^0 .

Finalmente, analizando los valores reportados en las tablas 3.1.A-1 y 3.1.A-2, no se observa un cambio significativo en la magnitud de la viscosidad a corte cero η_0 , al incluir en la cadena el grupo funcional presente posterior a la adición de óxido de propileno. Esto hasta cierto punto es coherente de acuerdo a lo descrito en los párrafos anteriores, debido a que el tamaño del grupo funcional adicionado no es lo suficientemente voluminoso como para crear un cambio significativo en el tamaño del ovillo estadístico, esto es, en las dimensiones de las cadenas poliméricas en cuestión. Debido a esto, las modificaciones en cuanto al tamaño del ovillo estadístico provocadas por la reacción de funcionalización por terminación, no tienen la importancia que tiene el cambiar el tipo de iniciador funcionalizado; y que debido a que ambas afectan el tamaño del ovillo estadístico, simplemente serán modificaciones del mismo tipo pero de magnitudes completamente distintas.

B. ANÁLISIS DEL MÓDULO DE MESETA, G_N^0

La región de meseta o entrelazamientos en el espectro viscoelástico es de interés particular debido a que en dicha región se reflejan características específicas de los materiales poliméricos, tales como longitud, flexibilidad y entrecruzamiento de las cadenas moleculares que los constituyen. La característica de incruzabilidad de las cadenas poliméricas suprime los rearreglos de cadena de gran escala, ocasionando la respuesta elástica en la región de meseta. La magnitud del módulo de meseta, G_N^0 , se encuentra gobernada por la concentración y por la efectividad específica de los diferentes impedimentos topológicos. El origen físico de los entrelazamientos y de su relación con la estructura química ha sido investigado ampliamente^(3,27,53). A este respecto, diferentes argumentos han sido comúnmente empleados, basándose principalmente en las ideas propuestas por Graessley y por Edwards⁽²⁷⁾ que afirman que la longitud de contorno de cadena, L , es el factor determinante de la magnitud de los impedimentos topológicos. Algunas ideas concernientes con la naturaleza de los entrelazamientos han permitido establecer relaciones cuantitativas entre la estructura química de una cadena polimérica y su valor de G_N^0 ⁽⁵⁰⁾. Existen diferentes definiciones en cuanto a lo que representa un acoplamiento por entrelazamientos, incluyendo algunas ideas como la existencia de un número fijo de contactos binarios por entrelazamiento presente, la existencia de un número determinado de contactos binarios por volumen de entrelazamientos presentes e incluso un número determinado de cadenas por volumen de entrelazamientos presentes. A pesar de que estos acercamientos difieren de manera cuantitativa, todos ellos tienen en común la predicción de que un incremento en la flexibilidad de una molécula polimérica, así como un incremento en la voluminosidad de una molécula se relacionan comúnmente con menores valores de módulos de meseta G_N^0 .

Una alternativa a este tipo de acercamientos fue desarrollada por Iwata y Edwards⁽⁵⁴⁾, y se basa en el cálculo de invariantes topológicos. La capacidad de entrelazamiento de un polímero la expresaron en términos de un parámetro de interacción topológico, el cual puede ser relacionado con el valor de G_N^0 .

La presencia de entrelazamientos o puntos de contacto intercadena parece ser un requisito para que un sistema polimérico exhiba un módulo de meseta G_N^0 . Como se mencionó en el marco teórico de este trabajo, es comúnmente aceptado que existe una relación inversa entre el peso molecular entre entrelazamientos M_e y la magnitud de G_N^0 , cuando el polímero que se estudia se encuentra en un estado viscoelástico, en cuyo caso se cumple:

$$G_N^0 = \frac{c\rho RT}{M_e}$$

donde ρ es la densidad del polímero bajo las condiciones de prueba, R es la constante de los gases, T es la temperatura de la prueba y c es un factor numérico relacionado con la concentración de polímero; para el caso de un polímero en su estado no diluido $c = 1.0$, entonces:

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e}$$

Debido a que la densidad de la mayoría de los polímeros orgánicos se encuentra alrededor de 1, un estimado razonable de M_e para el polímero "puro", puede ser obtenido a partir del valor de G_N^0 obtenido experimentalmente, conociendo únicamente la temperatura de análisis.

$$G_N^0 \approx \frac{RT}{M_e}$$

Cuando los valores de viscosidad de fracciones de un polímero puro, medidas en estado fundido, son representadas gráficamente en escala log-log contra el peso molecular M (siempre referido al valor promedio en peso, M_w) de las fracciones, se observa un cambio de pendiente en la curva, en el cual la dependencia de la viscosidad con el peso molecular cambia, de una dependencia con $M^{1.0}$ a una dependencia con $M^{3.4}$. El valor de peso molecular al cual se observa este cambio se denomina Peso Molecular Característico de Entrelazamientos, M_c . Al comparar los valores de M_c y M_e para un mismo polímero, se encuentra que

$$\frac{M_c}{M_e} \approx 2$$

Así las relaciones de M_c con G_N^0 pueden ser obtenidas de las relaciones anteriormente descritas para M_e .

La magnitud de G_N^0 ha sido relacionada comúnmente con diferentes parámetros moleculares, tales como N_c y L_c , siendo N_c el número de átomos en la cadena principal o de enlaces presentes dentro de una longitud de cadena equivalente a un valor de peso molecular igual a M_c ; mientras que L_c representa la longitud del contorno de cadena definido por M_c . Estos valores se relacionan con la magnitud de otros parámetros moleculares. Específicamente para polímeros flexibles se ha demostrado⁽⁵⁴⁾ la existencia de la siguiente relación

$$A^2 = 0.44 N_c - 10.55$$

donde A^2 representa el cuadrado de la longitud de segmento Kuhn A , que representa la longitud del segmento de cadena que define estadísticamente el número de pasos que necesita realizar una cadena polimérica de cierta longitud para obtener una determinada configuración espacial.

Por su parte el valor de L_c se define en función del número de átomos en la cadena principal N_c para un valor de peso molecular M_c , y a la longitud de enlace característica de cada cadena polimérica, designada l_0 , de tal manera que:

$$L_c = l_0 N_c$$

En la figura 3.1.B-1 se representa gráficamente el significado de algunos parámetros moleculares.

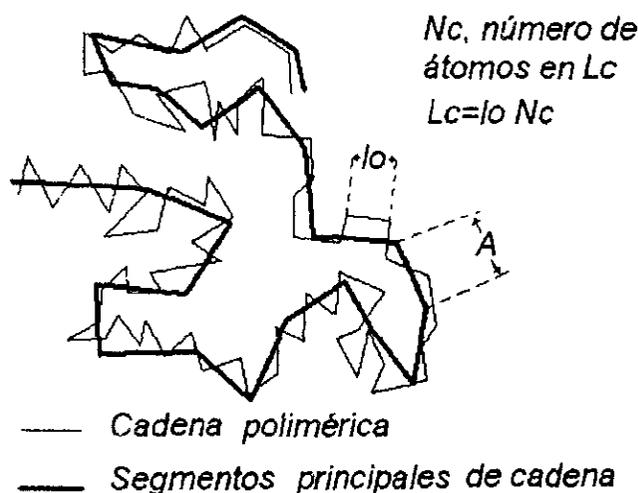


Figura 3.1.B-1 Representación gráfica del significado de algunos parámetros moleculares

Analizando los valores de l_0 para un grupo muy grande de polímeros se ha estimado⁽⁵⁴⁾ un valor promedio de la longitud de enlace característica de un polímero flexible alrededor de $l_0 = 1.542 \text{ \AA}$, así para un polímero flexible se tiene

$$L_c = (1.542 A) N_c$$

El valor de la longitud de enlace l_0 empleado para el cálculo de los parámetros moleculares de los materiales estudiados en este trabajo, se obtuvo de la literatura, siendo $l_0 = 1.46969 \text{ \AA}$.

La flexibilidad de una molécula polimérica se ha relacionado^(50,51) con la magnitud del cociente L_c/A , que es una relación de aspecto que puede ser relacionada con la magnitud de G_N^0 . En la literatura, a partir del estudio de una gran cantidad de sistemas poliméricos, se han definido empíricamente ciertos límites para caracterizar a una molécula polimérica de acuerdo con la flexibilidad de su molécula, definiendo cuatro tipos de sistemas poliméricos: polímeros flexibles, polímeros semi flexibles, polímeros semi rígidos y polímeros rígidos, con los valores de L_c/A que se muestran en la Tabla 3.1.B. De acuerdo a los valores descritos en esta tabla, para polímeros rígidos la longitud de la cadena polimérica de entrelazamientos, L_c , es mucho más pequeña que la distancia de segmento A . Esto significa que los puntos a lo largo de la cadena por medio de los cuales se transmite el esfuerzo de una cadena a otra, se encuentran mucho más cercanos entre sí que la correspondiente longitud A . De esta manera, a medida que la distancia L_c se vuelve menor que A , el módulo de meseta G_N^0 pierde su dependencia con respecto a la relación axial de un segmento de cadena, calculada con el cociente A/d , siendo d el diámetro de la cadena o el diámetro del tubo hipotético por donde las cadenas reptan. Para el caso de polímeros flexibles y semiflexibles $L_c \gg A$, y la magnitud de G_N^0 depende en gran medida de la relación A/d .

Tabla 3.1.B Clasificación de sistemas poliméricos de acuerdo con su flexibilidad de cadena en función del cociente L_c/A .

Tipo de sistema	Valor típico de L_c/A
Flexible	$L_c/A \geq 25$
Semi Flexible	$25 > L_c/A \geq 9.35$
Semi Rígido	$9.35 > L_c/A \geq 0.31$
Rígido	$0.31 > L_c/A \geq 0.07$

Los materiales involucrados en el presente estudio aportaron un valor de G_N^0 directamente del análisis viscoelástico de oscilaciones sinusoidales; a partir de éste se realizaron los cálculos de los parámetros moleculares definidos anteriormente. Con la magnitud de dichos parámetros se infiere sobre las características de las cadenas poliméricas estudiadas y su relación con la magnitud de G_N^0 , las cuales están relacionadas con el tipo de iniciador empleado en su síntesis y con el grupo funcional incluido en la reacción de funcionalización.

Los valores calculados para los pesos moleculares característicos (M_e y M_c), así como para los parámetros moleculares de cada sistema se presentan en las tablas 3.1.B-1 y 3.1.B-2. Antes de analizar estos valores, es conveniente tener presente que la flexibilidad de una molécula facilita su movilidad en el medio, lo que provoca que una molécula flexible tenga quizá mayores posibilidades de confrontar los impedimentos topológicos creados en el medio que la rodea. En términos generales, todos los materiales analizados en este trabajo están constituidos por moléculas flexibles, y la diferencia en cuanto a su comportamiento reológico posiblemente es función básicamente del grado de flexibilidad de las moléculas que los constituyen.

Los valores de G_N^0 se determinaron a partir del análisis de las curvas maestras correspondientes para cada material, después de realizar la correspondiente superposición tiempo-temperatura, como la que se muestra, a manera de ejemplo, en la Figura 3.1.B-2 para el caso del material F-1602. El valor de G_N^0 se determina cuando la curva de G' a altas frecuencias, dentro del intervalo de frecuencias de la prueba, alcanza un valor constante, antes de iniciar su incremento para dar lugar a una nueva zona viscoelástica, la zona de transición.

Se debe considerar que los valores de G_N^0 para un polímero en particular, obtenidos por diferentes grupos de investigación o con diferentes aparatos de medición, son comúnmente distintos, y usualmente las diferencias entre éstos exceden el 100%; esto refleja diferencias importantes en las características de las muestras, de su historia y de las condiciones de prueba. Debido a esto, se debe tomar con cautela el hecho de tratar de comparar cuantitativamente un valor de G_N^0 obtenido de manera experimental con algún otro reportado en la literatura, y en el mejor de los casos se debe esperar simplemente que el valor determinado experimentalmente, se encuentre dentro de los ordenes de magnitud y lo más cercano posible al valor reportado en la literatura.

Tabla 3.1.B-1 Resultados obtenidos para los pesos moleculares característicos de cada sistema polimérico analizado, a partir de la magnitud de G_N^0 . (El cociente M/M_e es una medida de la densidad de entrelazamientos en el sistema).

POLÍMERO	G_N^0 (MPa)	M (g/gmol)	M_e (g/gmol)	M_c (g/gmol)	M/M_e
Polibutadieno B-701	1.05	160956	2289	4577	70.33
F-1602	0.4	276568	6008	12015	46.04
F-1602X	0.4	275730	6008	12015	45.9
F-1703	0.42	275730	5721	11443	48.19
F-1701X	0.42	303590	5721	11443	53.06
F-1801	0.42	248526	5721	11443	43.44
F-1801X	0.42	253552	5721	11443	44.32
F-3602	0.3	76822	8010	16020	9.59
F-3602X	0.3	80067	8010	16020	10
F-3701	0.2	681369	12015	24030	56.71
F-3701X	0.2	694314	12015	24030	57.79
F-3703	0.33	115401*	7282	14564	15.85
F-3703X	0.33	123720*	7282	14564	16.99
F-3801	0.33	244592	7282	14564	33.59
F-3801X	0.33	242649	7282	14564	33.32

*Distribución bimodal

Tabla 3.1.B-2 Resultados obtenidos para los parámetros moleculares característicos de cada sistema polimérico analizado, a partir de la magnitud de G_N^0 .

POLÍMERO	G_N^0 (MPa)	N_c	L_c (Å)	A^2 (Å ²)	A (Å)	L_c/A
Polibutadieno B-701	1.05	339	498	139	12	42
F-1602	0.4	890	1308	381	20	67
F-1602X	0.4	890	1308	381	20	67
F-1703	0.42	848	1246	362	19	65
F-1701X	0.42	848	1246	362	19	65
F-1801	0.42	848	1246	362	19	65
F-1801X	0.42	848	1246	362	19	65
F-3602	0.3	1187	1744	512	23	77
F-3602X	0.3	1187	1744	512	23	77
F-3701	0.2	1780	2616	773	28	94
F-3701X	0.2	1780	2616	773	28	94
F-3703	0.33	1079	1585	464	22	74
F-3703X	0.33	1079	1585	464	22	74
F-3801	0.33	1079	1585	464	22	74
F-3801X	0.33	1079	1585	464	22	74

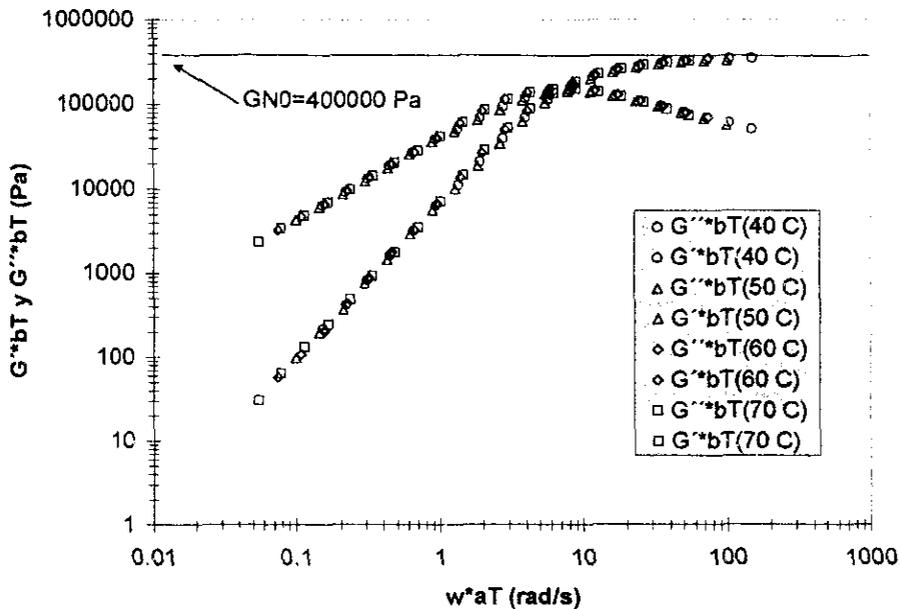


Figura 3.1.B-2 Determinación de G_N^0 para F-1602

Con respecto a este estudio en particular, no existen valores reportados en la literatura para polibutadienos sintetizados con un iniciador funcionalizado del tipo que aquí se presenta. Debido a esto, no existen valores de G_N^0 con los cuales se pudieran comparar los obtenidos para los materiales sintetizados a partir de los iniciadores funcionalizados. Sin embargo, para el polibutadieno B-701, sintetizado mediante un compuesto alquil litiado, particularmente n-Butil Litio, sí se han encontrado reportados los valores correspondientes a G_N^0 , por lo que se puede evaluar de alguna forma la efectividad de la metodología seguida en este trabajo para la obtención de G_N^0 . En la tabla 3.1.B-3 se comparan estas cantidades, observándose que el valor determinado en este trabajo es lo suficientemente cercano a los valores reportados en la literatura^(3,54), la diferencia entre estos valores es de alrededor de 4.5% y 20% con respecto a los límites indicados, concluyéndose de esta manera que la metodología seguida para determinar el valor de G_N^0 es adecuada.

Tabla 3.1.B-3 Comparación del valor de G_N^0 obtenido en este trabajo con diferentes valores reportados en la literatura para polibutadieno.

G_N^0 (MPa) Este trabajo	G_N^0 (MPa) Literatura
1.05	1.10-1.31

Por el comportamiento reológico que las muestras investigadas manifiestan, en la mayoría de los casos fue relativamente fácil leer el valor de G_N^0 directamente de la gráfica. En aquellos casos donde el material exhibe un comportamiento viscoso predominante, la región terminal se manifiesta experimentalmente, y la determinación de la magnitud de G_N^0 se vuelve más complicada. Sin embargo, aún cuando la resolución de regiones viscoelásticas superiores en frecuencia sea incompleta, para el caso de materiales monodispersos de cadenas lineales, se puede estimar un valor de G_N^0 a partir del valor máximo de la curva de módulo de pérdida, G_m'' , de acuerdo con la siguiente relación

$$G_N^0 = 3.56 \cdot G_m''$$

la cual ha sido obtenida⁽³⁶⁾ del análisis de datos viscoelásticos para diferentes especies y diferentes longitudes de cadena. La determinación del valor máximo de G'' se puede realizar una vez obtenida la curva maestra del material en cuestión.

En la tabla 3.1.B-4 se presentan los datos calculados con esta expresión, junto con los determinados de manera experimental. Se observa que la magnitud calculada por la expresión anterior para G_N^0 es ligeramente superior a la observada experimentalmente, presentando para la muestra F-3602 una desviación hasta del 47%. Sin embargo, la correspondencia entre los valores obtenidos mediante ambos procedimientos es relativamente aceptable, corroborando que la expresión anterior puede aportar una aproximación adecuada, cuando la obtención experimental de G_N^0 no pueda realizarse directamente.

Tabla 3.1.B-4 Comparación de los valores obtenidos para G_N^0 de manera experimental y mediante $G_N^0 = 3.56 G_m''$

POLÍMERO	G_N^0 (MPa) Experimental	G_N^0 (MPa)=3.56 G_m''
Poliisobutadieno B-701	1.05	1.25
F-1602	0.4	0.534
F-1602X	0.4	0.537
F-1703	0.42	0.534
F-1701X	0.42	0.587
F-1801	0.42	0.598
F-1801X	0.42	0.608
F-3602	0.3	0.441
F-3602X	0.3	0.402
F-3701	0.2	0.268
F-3701X	0.2	0.290
F-3703	0.33	0.356
F-3703X	0.33	0.381
F-3801	0.33	0.445
F-3801X	0.33	0.463

De igual forma, cabe mencionarse que es sumamente importante reconocer que la aparición de un módulo de meseta G_N^0 no es necesariamente concluyente de la presencia en el sistema de entrelazamientos convencionales, que requieran de moléculas capaces de doblar la cadena, voltearla, plegarla y de movimientos atribuibles tan sólo a un sistema flexible. Se ha demostrado⁽⁵⁰⁾ que algunas soluciones relativamente diluidas, isotrópicas, de cadenas constituidas por entidades rígidas de forma cilíndrica que no pueden doblarse ni deformarse, exhiben un valor de \hat{G}_N^0 , que se ha explicado considerando que en dichos sistemas los entrelazamientos son, simplemente, puntos de contacto que bloquean o dificultan el movimiento de las partículas cilíndricas en la solución.

Analizando los valores experimentales obtenidos para G_N^0 en las tablas 3.1.B-1 y 3.1.B-2, se observa que existe una serie de diferencias al comparar los resultados obtenidos para el polibutadieno de referencia (B-701), sintetizado con n-Butil Litio, y los polibutadienos obtenidos con los iniciadores funcionalizados. La magnitud de G_N^0 del polibutadieno B-701 (1.05 MPa) es considerablemente mayor a las obtenidas para los sistemas poliméricos sintetizados mediante iniciadores funcionalizados. En particular para los sistemas sintetizados con IF1 la magnitud de G_N^0 se encuentra entre 0.4-0.42 MPa, mientras que para aquellos materiales sintetizados con IF3 el valor del módulo de meseta se encontrará alrededor de 0.2-0.33 MPa. La amplitud del intervalo de valores de G_N^0 para el caso de los materiales sintetizados a partir de IF3, tiene relación directa con la amplitud de la distribución de pesos moleculares de dichos materiales, es decir, con el valor de su polidispersidad, que resulta mayor en dichos sistemas con respecto a aquellos sintetizados a partir de IF1. (Tabla 3.1.F-1)

La existencia de un grupo terminal en la punta de la molécula al parecer tiene un efecto sustancial sobre las propiedades viscoelásticas en la región terminal, en donde el movimiento de reptación se lleva a cabo. En comparación con el polibutadieno B-701, los materiales funcionalizados presentan menores tiempos de relajamiento.

De esta manera, los valores obtenidos para L_c/A para polibutadienos sintetizados con iniciadores funcionalizados, coinciden con los conceptos teóricos relacionados con la flexibilidad de las moléculas poliméricas. Como se mencionó anteriormente, la magnitud de L_c/A es una medida de la flexibilidad o rigidez relativa de las cadenas poliméricas. Se observó que el polibutadieno (B-701) tiene un valor de $L_c/A=42$, que indica que se trata de un sistema de moléculas de menor flexibilidad, con respecto a los sistemas sintetizados a partir iniciador funcionalizado, cuyos valores de L_c/A se encuentran dentro del intervalo $65 \leq L_c/A \leq 94$. De acuerdo con la Tabla 3.1.B, tal como se esperaba, todos los sistemas analizados pertenecen al grupo de sistemas poliméricos de cadenas flexibles. El hecho de que el polibutadieno (B-701) se conforme de moléculas menos flexibles posiblemente indique que éstas tengan menores posibilidades de desplazamiento, lo

que podría implicar menores probabilidades de confrontar los impedimentos topológicos a las que estén sujetas.

La magnitud de G_N^0 , por su parte, es una medida directa de la cantidad de entrelazamientos y de la estructuración que presente el material. Para el caso del polibutadieno B-701, la mayor magnitud de G_N^0 es una consecuencia del menor valor observado para el peso molecular entre entrelazamientos M_e , y consecuentemente de un menor valor para M_c , característicos de este sistema, como se puede corroborar en las tablas de resultados 3.1.B-1 y 3.1.B-2. En dichas tablas se observa que los valores de M_e y M_c para polibutadienos sintetizados con IF3 e IF1, resultan mayores a los correspondientes al polibutadieno B-701. Estos parámetros son aproximadamente 2 veces mayores, para el caso de los materiales obtenidos a partir de IF1, y 4 veces mayores para los materiales obtenidos con IF3. La magnitud de dichos valores indica que el sistema polimérico de B-701, es un sistema más entrelazado.

En cierta medida, una variable capaz de cuantificar el número de entrelazamientos presentes en un sistema polimérico es la relación M/M_e ; el valor de esta variable para el polibutadieno B-701 (161×10^3 g/gmol), resultó ser menor que el valor de la mayoría de los sistemas obtenidos con IF1 ($248-304 \times 10^3$ g/gmol) y menor a casi todos los materiales sintetizados a partir de IF3 ($76-694 \times 10^3$ g/gmol) independientemente de sus pesos moleculares promedio. El polibutadieno B-701, no obstante su menor longitud de cadena, presenta un sistema con mayor número de entrelazamientos (70.33) que la totalidad de los materiales incluidos en este estudio, y aquellos sistemas que manifiestan un valor numérico semejante, presentan una longitud de cadena mucho mayor, siendo ya sea casi 3 o 7 veces mayores según sea el caso. Esta observación corrobora el hecho de que el sistema de cadenas poliméricas del polibutadieno (B-701) es un sistema más entrelazado, lo que concuerda con el mayor valor de G_N^0 observado experimentalmente.

Directamente de estos resultados se puede concluir que la presencia del grupo terminal presente en los materiales sintetizados con IF1 e IF3 afecta considerablemente el proceso de relajación. Es posible que los grupos terminales promuevan cambios en el comportamiento reptacional de las cadenas, induciendo una mayor orientación en los extremos de las cadenas⁽⁶⁷⁾. Esto provocaría que la presencia de los grupos en las puntas promueva una relajación temprana de las cadenas poliméricas en la zona terminal. Esta observación de ser válida se podría relaciona directamente con evidencia experimental que indica que los segmentos finales de una molécula polimérica relajan más rápidamente que los segmentos del centro⁽⁶⁷⁾. Este comportamiento tan particular está predicho en el modelo de Doi-Edwards donde la reptación causa que la relajación de la cadena ocurra primero en las puntas y después en el centro^(27,28,29,30).

Por otra parte, el análisis de las características observadas para los materiales sintetizados con diferentes iniciadores funcionalizados, se puede realizar en términos de los valores de G_N^0 , de la flexibilidad de las moléculas presentes en dichos sistemas y de la influencia del grupo terminal incluido vía el

iniciador seleccionado. Nuevamente, analizando primero la flexibilidad relativa de las moléculas poliméricas presentes en ambos sistemas en términos de la relación L_c/A , se observa que las moléculas de los sistemas sintetizados a partir de IF1, cuyos valores se encuentran en el intervalo $65 \leq L_c/A \leq 67$, presentan una menor flexibilidad con respecto a la presente en los materiales sintetizados con IF3, que manifiestan mayores valores de L_c/A , dentro del intervalo de $74 \leq L_c/A \leq 94$. Es conveniente enfatizar que la amplitud de este último intervalo tiene relación con el intervalo de pesos moleculares y con el mayor valor de polidispersidad de dichos sistemas; en este caso, la diferencia observada en los valores de L_c/A , y por lo tanto en la flexibilidad relativa de las moléculas no es muy grande, sin embargo, los resultados experimentales indican que esta diferencia en la flexibilidad de ambos sistemas influye posiblemente en la magnitud de los parámetros moleculares. Sin embargo, lo anterior podría indicar en cierta forma que la presencia del grupo terminal promueve cambios en el comportamiento reptacional de una molécula, y de acuerdo con estos resultados, las características particulares del grupo presente influyen también en el comportamiento global de la molécula.

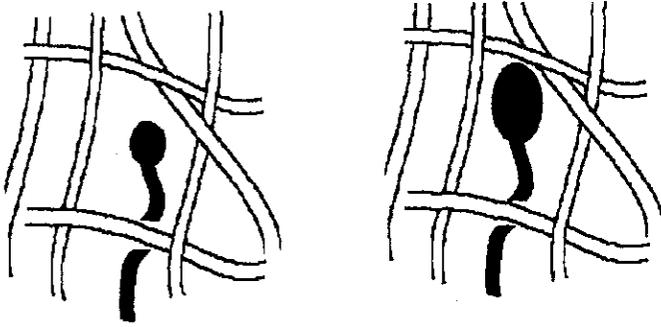
De igual forma, el número de entrelazamientos presentes en estos sistemas está relacionado con la magnitud de G_N^0 . Así, para un valor dado de peso molecular, los sistemas obtenidos a partir de IF1, presentan menores valores de los pesos moleculares característicos M_e y M_c . De cierta manera, esto podría corroborarse por medio de la comparación de sistemas con un valor de peso molecular semejante, para lo que los valores de M_e y M_c de los sistemas F-3801 y F-3801X fueron comparados con los valores correspondientes a los sistemas F-1801 y F-1801X. Los primeros fueron obtenidos mediante IF3 (244.6×10^3 y 242.6×10^3 g/gmol respectivamente) mientras que los materiales F-1801 y F-1801X fueron sintetizados empleando IF1 (248×10^3 y 253.5×10^3 g/gmol respectivamente). Se observa que los valores de los sistemas obtenidos con IF1, $M_e=5721$ g/gmol y $M_c=11443$ g/gmol, son ligeramente menores a los obtenidos en materiales sintetizados con IF3, en donde $M_e=7282$ g/gmol y $M_c=14564$ g/gmol. Nuevamente aquellos sistemas que presentan valores menores en estos parámetros, es decir los sintetizados mediante IF1, serán sistemas más entrelazados. Esto se corrobora con el valor de la relación M/M_e de ambos sistemas, comparando otra vez el valor observado para sistemas con una longitud de cadena semejante, es decir los valores de F-1801 y F-1801X con aquellos de F-3801 y F-3801X. Para el primer grupo los valores de M/M_e son 43.44 y 44.32, respectivamente, mientras que para los materiales sintetizados a partir de IF3, los valores correspondientes a M/M_e son respectivamente 33.59 y 33.32. Se concluye así que los sistemas obtenidos a partir de IF1, conformarán sistemas mas entrelazados.

Nuevamente esto corrobora la influencia del tipo de grupo presente en la punta de la cadena. Esto sugiere la presencia de interacciones de corto alcance entre los segmentos de las moléculas funcionalizadas y la red polimérica, efecto conocido como acoplamiento orientacional⁽⁶⁷⁾. Sin embargo, el acoplamiento orientacional según Doi se basa en la suposición de que las correlaciones de

orientación actúan a nivel de enlaces y no interfieren en el proceso global de reptación de la cadena. Con el paso del tiempo, a pesar de esto, muchas investigaciones han llevado a concluir que la existencia de grupos en la punta de la cadena afecta el proceso de reptación disminuyendo los tiempos de relajamiento globales⁽⁴⁰⁾. Lo manifestado en este estudio concuerda con la aseveración anterior, observándose que el proceso de reptación se afecta por la presencia del grupo y más aún por las características de dicho grupo.

El grupo terminal por su tamaño esta sujeto a las restricciones de otras cadenas (tubo). Partiendo del principio de que el principal mecanismo de desplazamiento sea el de reptación, y tomando las premisas incluidas en las teorías que describen este tipo de movimientos, es bien sabido que los desplazamientos de cadena que involucran la traslación de la cadena polimérica como un todo manifestados en las regiones viscoelásticas de entrelazamientos y finalmente en la zona terminal, se realizan de manera axial al contorno de la cadena polimérica, y que estos movimientos no obligan a que el desplazamiento se realice en una dirección determinada, es decir que la cadena puede reptar en las direcciones descritas por ambas puntas o terminaciones de la cadena.

Los polímeros funcionalizados se caracterizan por poseer en uno de sus extremos un cierto grupo, que en principio es más voluminoso que las unidades monoméricas que constituyen la cadena principal. La diferencia entre los sistemas sintetizados con IF3 o con IF1 es simplemente el grupo presente en el iniciador. Aquellos materiales sintetizados con IF1, presentan en uno de sus extremos un grupo más voluminoso que aquellos obtenidos con IF3. La presencia misma del grupo en un extremo de la cadena, tal como ha sido mencionado, ocasiona que el movimiento de reptación se realice de manera distinta. La presencia de una punta voluminosa en la cadena, posiblemente, manifiesta un impedimento topológico al desplazamiento de las cadenas. Incluso se podría pensar en el hecho de que el movimiento de reptación se llevará a cabo preferentemente en la dirección de la punta terminal menos voluminosa de la cadena, es decir en el sentido opuesto al grupo incluido vía el iniciador funcionalizado, aunque esto seguramente se manifestaría claramente sólo cuando los grupos terminales sean considerablemente más grandes. Cuando este sea el caso es posible que moléculas con una punta terminal más voluminosa tengan menores posibilidades de reptar en ese sentido de la cadena, ya que la selección de la dirección de desplazamiento, esto es, la selección de una nueva región tubular, no solamente estará limitada por el medio entrelazado que la rodea, sino también por tamaño de la punta terminal, eligiendo el camino por el cual dicha punta terminal pueda introducirse, y así lograr el desplazamiento de la cadena. Este comportamiento de alguna forma trata de ser representado en la figura 3.1.B-3.



La cadena con una punta menos voluminosa tendrá más posibilidades de dirigir su desplazamiento.

Figura 3.1.B-3 Representación de los impedimentos topológicos causados por el tamaño de la punta terminal en una cadena polimérica. Mientras la punta terminal sea mayor se reduce el número de direcciones hacia las cuales la cadena pueda desplazarse mediante reptación.

Posiblemente, la diferencia en tamaño de los grupos incluidos en IF1 e IF3 no sea lo suficientemente grande para provocar esta situación y por ende las diferencias observadas experimentalmente en cuanto a su comportamiento reológico. La existencia de un efecto adicional como la presencia de interacciones de corto alcance entre los grupos terminales característicos de cada molécula (efecto de acoplamiento orientacional) podría explicar las diferencias manifestadas entre ambos sistemas. De esta manera la diferencia entre las interacciones presentes en los grupos terminales de IF1 e IF3 va a determinar la diferencia en el comportamiento reológico de estos materiales. De acuerdo con lo observado en la magnitud de G_N^0 existirán mayores interacciones de este tipo en sistemas sintetizados a partir de IF3, promoviendo que se presente una relajación temprana, esto es, afectando en mayor medida el proceso de reptación para este tipo de sistemas.

El efecto de acoplamiento orientacional⁽⁶⁷⁾ propone que el grupo terminal le imparte a las puntas de la cadena una estructura más rígida "tipo nemática", que incrementa la orientación del segmento final de la cadena y de esta manera disminuye el tiempo de relajamiento y por ende la magnitud de G_N^0 . Así, los grupos terminales presentes proveen una conformación más rígida en los extremos de la molécula en comparación con aquellas de los materiales sin funcionalizar. El grupo terminal se orienta en la misma dirección del flujo y permite orientar la maraña de cadenas, promoviendo una relajación temprana en la zona terminal, lo que implica menores tiempos de relajamiento.

C. ANALISIS DE CAPACITANCIA REOLÓGICA O "COMPLIANCE" AL EQUILIBRIO, J_e^0

La capacitancia reológica al equilibrio, J_e^0 , es un parámetro viscoelástico de fundamental importancia, que ha probado ser muy sensible a la distribución de pesos moleculares de la muestra polimérica analizada, y que además puede ser empleada como un indicador de la polidispersidad, o de la influencia de la distribución de pesos moleculares de dicha muestra sobre sus propiedades reológicas. El valor de J_e^0 puede ser obtenido de acuerdo a la teoría de la viscoelasticidad lineal empleando la siguiente expresión⁽³⁰⁾

$$J_e^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{G'}{\omega^2} \right) \quad (1)$$

Además para el caso de moléculas poliméricas lineales, se ha demostrado que el valor de J_e^0 puede ser determinado a partir de datos dinámicos, como los que se obtienen de un análisis oscilatorio, utilizando la relación^(3,4,5)

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{G'}{G''^2} \right) \quad (2)$$

El modelo de Doi-Edwards de reptación predice que para una muestra de moléculas monodispersas, el producto de J_e^0 con el módulo de meseta G_N^0 , deberá ser igual a 1.2.

$$J_e^0 \cdot G_N^0 = 1.2$$

En el presente estudio se realizó el cálculo de la magnitud de J_e^0 empleando las dos expresiones anteriormente mencionadas. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 3.1.C-1. En esta tabla, se muestran además los valores obtenidos para el producto $J_e^0 G_N^0$ utilizando las ecuaciones (1) y (2). Los valores experimentales obtenidos para el producto $J_e^0 G_N^0$, considerando todas las muestras analizadas, sin distinción del tipo de iniciador empleado en la síntesis, se encuentran en el intervalo de $1.75 < J_e^0 G_N^0 < 4.77$, al utilizar la ecuación (1), mientras que por medio de la segunda expresión, los datos se encuentran dentro del intervalo $1.81 < J_e^0 G_N^0 < 4.2$. Estos valores en ambos casos resultaron ser mucho mayores que el valor teórico de 1.2 propuesto por Doi-Edwards para el caso monodisperso, lo que establece que las muestras analizadas en el presente estudio, presentan una distribución de pesos moleculares poco estrecha, confirmando directamente las mediciones realizadas por GPC para estas muestras en particular, presentadas más adelante. Sin embargo, la mayoría de las muestras analizadas presentan un valor de $J_e^0 G_N^0$ muy similar a los valores reportados en la literatura para polibutadieno⁽²²⁾ ($1.79 < J_e^0 G_N^0 < 3.92$) obtenidos experimentalmente bajo condiciones similares a las aquí reportadas. Lo anterior se cumple para los valores obtenidos por ambas expresiones.

Tabla 3.1.C-1 Resultados obtenidos para el cálculo de J_e^0 de acuerdo a diferentes aproximaciones de tipo experimental.

POLÍMERO	G_N^0 (MPa)	η_0 (KPa*s)	$J_e^0 * 10^6$ Ecuación (1) (1/Pa)	$J_e^0 G_N^0$	$J_e^0 * 10^6$ Ecuación (2) (1/Pa)	$J_e^0 G_N^0$
Polibutadieno B-701	1.05	670.25	2.094	2.198	2.133	2.239
F-1602	0.4	42.6	5.37	2.148	5.383	2.153
F-1602X	0.4	45	6.572	2.629	6.616	2.646
F-1703	0.42	62	6.623	2.781	6.112	2.567
F-1701X	0.42	83	8.008	3.363	8.326	3.497
F-1801	0.42	43.75	7.810	3.280	7.850	3.297
F-1801X	0.42	43.9	8.413	3.533	8.661	3.637
F-3602	0.3	0.37	7.425	2.227	6.785	2.035
F-3602X	0.3	0.42	6.177	1.853	5.601	1.680
F-3701	0.2	410	8.804	1.760	9.254	1.850
F-3701X	0.2	360	8.757	1.751	9.093	1.818
F-3703	0.33	3.5	14.448	4.768	12.701	4.191
F-3703X	0.33	3.9	11.47	3.785	11.591	3.825
F-3801	0.33	24.57	6.316	2.084	6.347	2.094
F-3801X	0.33	24.6	6.928	2.286	6.940	2.290

La correspondencia entre los valores obtenidos por medio de ambas ecuaciones es bastante buena, como se puede observar en la figura 3.1.C-1. Al igual que en secciones anteriores, la línea recta representa una semejanza de 100% con respecto a ambas aproximaciones, así que cuando algún punto se aleje de dicha línea, la correspondencia entre las predicciones de ambas ecuaciones es menor.

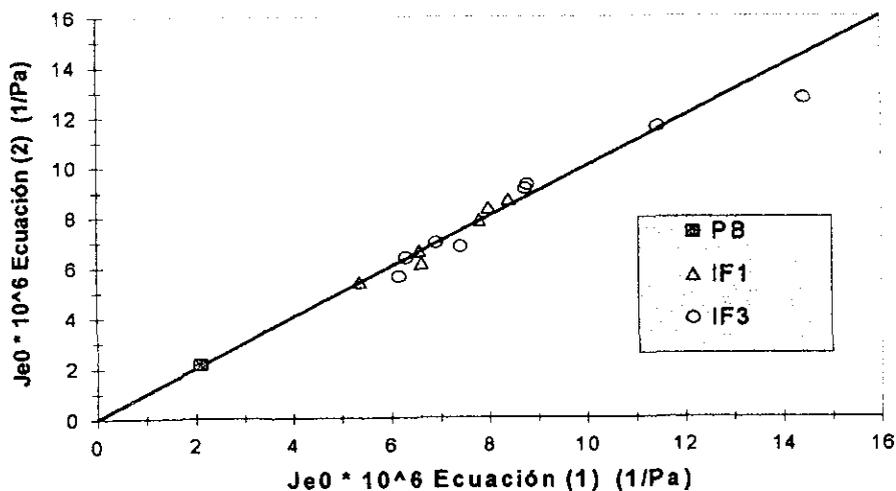


Figura 3.1.C-1 Correspondencia entre los valores calculados para J_e^0 a partir de las ecuaciones (1) y (2)

Lo anterior confirma la validez de ambas ecuaciones para realizar la determinación experimental de J_e^0 .

Para los casos en que los valores obtenidos de $J_e^0 G_N^0$ son muy grandes, como por ejemplo las muestras F-3703 y F-3703X, resulta bastante evidente la naturaleza de la relación entre la magnitud de J_e^0 y el tipo de distribución de pesos moleculares que presenta un material polimérico. Ambas muestras presentan una desviación considerable con respecto a la distribución presente en una muestra monodispersa. Se puede observar en los cromatogramas de GPC correspondientes a estas muestras, localizados en el apéndice 5 del presente trabajo, que la distribución de ambas muestras es bimodal, presentando un componente mayoritario de bajo peso molecular (120×10^3 g/gmol aproximadamente) que conforma alrededor del 86% de la muestra, además de un componente adicional de alto peso molecular (275×10^3 g/gmol). Esta bimodalidad es la responsable de la polidispersidad de la muestra, y debe estar relacionada en gran parte con las diferencias observadas con respecto al valor del producto $J_e^0 G_N^0$ reportado en la literatura para polibutadieno⁽²²⁾, y con respecto al valor teórico de 1.2 que predice el modelo de Doi-Edwards.

Para el caso de los sistemas obtenidos mediante IF3, los cuales cubren un intervalo considerable de peso molecular, se puede analizar la influencia que tiene la magnitud del peso molecular de la muestra estudiada con respecto al valor obtenido de J_e^0 (excluyendo las muestras F-3703 y F-3703X). Existe una tendencia a obtener valores mayores de J_e^0 a medida que se aumenta el peso molecular, tal como se presenta en la figura 3.1.C-2.

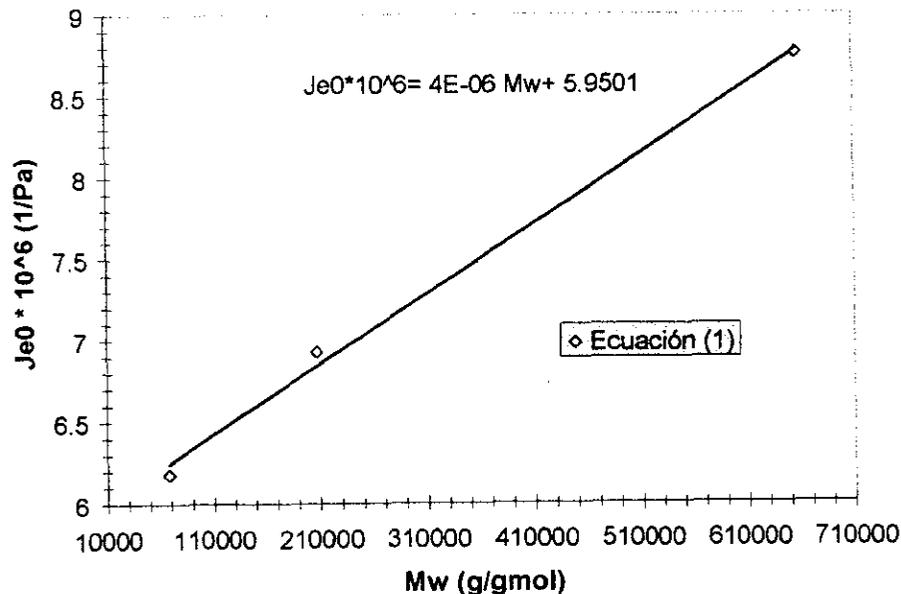


Figura 3.1.C-2 Dependencia de J_e^0 con el peso molecular de la muestra, para materiales obtenidos mediante IF3

Considerando lo expuesto anteriormente, la desviación observada de la magnitud del producto $J_e^0 G_N^0$ con respecto a lo predicho para una muestra monodispersa, se atribuye principalmente a la polidispersidad de las muestras analizadas. Con el objeto de probar esta aseveración, se puede utilizar una propuesta para calcular el valor de J_e^0 de una muestra polimérica polidispersa, propuesta por Rahalkar en 1990⁽²²⁾, basada en el modelo de reptación de Doi-Edwards.

Según dicho análisis, para el caso de muestras con una distribución estrecha de pesos moleculares, el producto $J_e^0 G_N^0$ debe de ser evaluado en función de las expresiones de los módulos dinámicos obtenidas a partir del modelo de reptación de Doi-Edwards, correspondientes a un polímero polidisperso.

$$G' = \frac{8}{\pi^2} G_N^0 \sum_{p, \text{impar}} \int_0^{\infty} \frac{1}{p^2} f(\mu) \frac{(\omega T)^2 \mu^6}{1 + \frac{p^4}{(\omega T)^2 \mu^6}}$$

$$G'' = \frac{8}{\pi^2} G_N^0 \sum_{p, \text{impar}} \int_0^{\infty} \frac{1}{p^2} f(\mu) \frac{(\omega T) \mu^3}{1 + \frac{p^4}{(\omega T)^2 \mu^6}}$$

donde p representa los modos normales de movimiento, ω es la frecuencia, G_N^0 el módulo de meseta, μ es un peso molecular adimensional el cual se encuentra relacionado con el peso molecular M mediante la siguiente relación

$$\mu = \frac{M}{M_n}$$

$f(\mu)$ es la distribución normalizada de pesos moleculares y sigue el siguiente criterio

$$\int_0^{\infty} f(\mu) d\mu = 1$$

T por su parte es la constante de proporcionalidad en la siguiente relación, en la cual τ , representa el tiempo de relajamiento más largo.

$$\tau = T \mu^3$$

Para que puedan ser calculados los valores de G' y G'' es necesario obtener el valor correspondiente a esta constante T . Rahalkar⁽²²⁾ propone la siguiente expresión para su cálculo

$$T = \frac{\pi^2 \eta_0}{8G_N^0 I_3 \sum \frac{1}{p^4}}$$

De acuerdo con el proceso de cálculo descrito por las series aritméticas, el espectro de tiempos de relajamiento predicho por estas expresiones, resulta ser más amplio que el obtenido para el caso monodisperso.

Por su parte, para evaluar $f(\mu)$ se puede emplear lo que se conoce como distribución de Schulz⁽²²⁾, de acuerdo a la siguiente expresión

$$f(\mu) = \frac{\mu^z e^{-\mu}}{\Gamma(z+1)}$$

en donde el parámetro z caracteriza el ensanchamiento de la curva de distribución de pesos moleculares, obteniéndose para el caso de $z=1$ la distribución de pesos moleculares más probable. El índice de polidispersidad de acuerdo con esta aproximación estará dado por

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{z+1}{z}$$

De esta forma el producto $J_e^0 G_N^0$, para el caso de una muestra polimérica con una distribución estrecha de pesos moleculares esta dada por

$$J_e^0 \cdot G_N^0 = \frac{1.2 I_6}{I_3^2}$$

Donde las cantidades I_3 e I_6 se obtienen de las siguientes expresiones, siendo para el caso monodisperso $I_3 = I_6 = 1$.

$$I_3 = \int_0^{\infty} \mu^3 f(\mu) d\mu$$

$$I_6 = \int_0^{\infty} \mu^6 f(\mu) d\mu$$

De esta manera, polímeros con una distribución de pesos moleculares más amplia, es decir que presenten mayores valores de los momentos de su distribución, presentarán valores mayores de J_e^0 , que los correspondientes valores obtenidos para el caso hipotético de una muestra monodispersa, observándose, tal y como se verificó experimentalmente, que un aumento en el valor de \bar{M}_w , puede llegar a provocar un aumento en el valor de J_e^0 .

Para probar esta aproximación con los resultados experimentales obtenidos en el presente estudio, se seleccionó la muestra que presentaba un mayor valor de índice de polidispersidad: F-3801X, cuyo valor de polidispersidad se encuentra alrededor de 1.41. Los valores calculados de J_e^0 , de acuerdo a las ecuaciones (1) y (2), considerando moléculas polidispersas se muestran en la tabla 3.1.C-2, en donde se presentan además los resultados obtenidos para J_e^0 en el caso de moléculas monodispersas.

Tabla 3.1.C-2 Valores obtenidos para J_e^0 de la muestra F-3801X, de acuerdo a los acercamientos de sistemas monodispersos y sistemas polidispersos.

Monodisperso	Polidisperso	Monodisperso	Polidisperso
$J_e^0 * 10^6$	$J_e^0 * 10^6$	$J_e^0 * 10^6$	$J_e^0 * 10^6$
Ecuación (1)	Ecuación (1)	Ecuación (2)	Ecuación (2)
(1/Pa)	(1/Pa)	(1/Pa)	(1/Pa)
6.928	123.10	6.940	143.52

Los valores obtenidos para la aproximación de moléculas polidispersas, son considerablemente mayores a los que se obtienen con la consideración de moléculas monodispersas. A partir de estos resultados, es posible comparar el valor del producto $J_e^0 G_n^0$ para esta muestra, con la predicción teórica de $1.2 I_6/I_3^2$ para sistemas polidispersos; esto se observa en la tabla 3.1.C-3

Tabla 3.1.C-3 Comparación de los valores del producto $J_e^0 G_n^0$ de la muestra F-3801X, para sistemas polidispersos

Predicción teórica	Con J_e^0 de Ecuación (1)	Con J_e^0 de Ecuación (2)
$J_e^0 G_n^0 = 1.2 I_6/I_3^2$	$J_e^0 G_n^0$	$J_e^0 G_n^0$
42.79	40.62	47.36

Analizando estos valores y comparándolos con los obtenidos considerando que los sistemas analizados eran monodispersos, nuevamente resultan mucho mayores, incluso la predicción teórica del producto $J_e^0 G_n^0$ se aleja demasiado del valor de 1.2 para el caso monodisperso. Sin embargo, se puede observar que, para este caso, la diferencia entre el valor teórico y el determinado a partir de datos experimentales es menor. Esto confirma que las desviaciones de las predicciones teóricas, observadas para el producto $J_e^0 G_n^0$ son, como se había argumentado anteriormente, fundamentalmente causadas por la influencia que tiene la distribución de pesos moleculares en la magnitud de J_e^0 .

En realidad, la magnitud de los valores calculados mediante este análisis, presentados en las tablas anteriores, se puede explicar en función de los valores de los parámetros empleados para el cálculo de J_e^0 , los cuales se muestran en la Tabla 3.1.C-4, en donde se presentan además los valores de G' y G'' (Pa), determinados experimentalmente. Los valores mostrados en dicha tabla, permiten inferir que las predicciones realizadas por este análisis se alejan, en algunos casos considerablemente, de los valores determinados de forma experimental. Esto se observa claramente en la diferencia entre los valores experimentales y los obtenidos mediante este análisis para el caso de G' y G'' , siendo mayor la diferencia en el caso de G' .

Tabla 3.1.C-4 Parámetros empleados para el cálculo de J_e^0 de la muestra F-3801X

M_w/M_n	1.413
M_n (g/gmol)	147065
z	2.419
G_N^0 (MPa)	0.33
τ_{10} (KPa*s)	24.6
ω (rad/s)	0.1
I_3	2.168
I_6	167.752
T	0.0418
G' (Pa) Calculada	744.96
G'' (Pa) Calculada	2278.27
G' (Pa) Experimental	41.93
G'' (Pa) Experimental	2458

De la expresión de G' , propuesta en este análisis, se puede observar que la dependencia de esta variable con respecto al peso molecular, en este caso a través de μ , es mayor que la observada para el caso de G'' . Esto refleja que los valores obtenidos para los módulos dinámicos serán fuertemente dependientes de la distribución de pesos moleculares, y específicamente del número de datos que se dispongan de esta distribución. Puede ser que los datos alimentados para el cálculo de estas cantidades, obtenidos directamente del cromatograma de GPC, no hayan sido suficientes. Los datos de peso molecular incluidos en este caso fueron 100, y es posible que los datos no incluidos en el cromatograma, correspondientes a polímeros de muy alto o muy bajo peso molecular, con respecto a los primeros momentos de la distribución, tengan una fuerte influencia en la magnitud obtenida mediante un análisis como el que se propuso. Esta hipótesis se corrobora al analizar que la magnitud de la predicción teórica que hace este modelo con respecto al producto $J_e^0 G_N^0$, resulta igualmente mucho mayor al valor de 1.2 correspondiente a moléculas monodispersas. Este producto depende únicamente del valor de las cantidades I_3 e I_6 , las cuales a su vez son dependientes tan solo de la función de distribución de pesos moleculares. Es probable que el incluir un mayor número de datos de peso molecular, permita obtener valores de I_3 e I_6 más semejantes entre sí, haciendo que el producto $J_e^0 G_N^0$ sea menor. Esto directamente influiría en la magnitud calculada para los módulos dinámicos, lo que a su vez afectaría la magnitud de J_e^0 calculada, haciéndola probablemente más semejante a los datos determinados experimentalmente.

D. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA

Es bien conocido que la microestructura y la composición de los materiales poliméricos determinan en gran medida su comportamiento macroscópico. Un gran número de problemas relacionados con fluidos poliméricos y su reología, tienen que ver con el efecto de su microestructura. La microestructura de esta manera influye en un amplio rango de propiedades físicas, tales como la densidad, temperatura de fusión, transición vítrea, etc. Es decir que, tanto la estructura a gran escala como la estructura local de un material influyen en la determinación de sus propiedades reológicas.

En particular, en el caso de polibutadienos, la microestructura estará determinada por la presencia del tipo de dobles ligaduras en la cadena polimérica. Para controlar la cantidad relativa de enlaces vinílicos se han reportado en la literatura⁽⁶⁴⁾ un gran número de modificadores polares que, para el caso de polimerizaciones aniónicas pueden conducir a la obtención de materiales con mayor cantidad de enlaces vinílicos. La obtención de un polibutadieno con 100% de enlaces vinilo es muy difícil, requiriendo en algunos casos técnicas de polimerización al vacío y a muy bajas temperaturas ($T \approx 5^\circ\text{C}$), lo que implica tiempos de reacción muy largos.

Un alto contenido de enlaces tipo vinilo provee propiedades relacionadas con la rigidez y la resistencia al flujo. En este sentido, la resistencia al flujo es comúnmente relacionada con el valor del módulo elástico, y las propiedades de adhesión, a su vez, se relacionan con el valor del módulo viscoso⁽⁴⁰⁾. La polimerización de butadieno en un medio no polar (como en ciclohexano), a través de iniciadores tales como compuestos alquil litiados, usualmente conduce a la obtención de materiales con un contenido de enlaces vinílicos entre 8-12%.

La influencia de la microestructura sobre algunas propiedades reológicas, para el caso de polibutadieno, ha sido reportada anteriormente^(6,40). En general un alto contenido de enlaces vinilo provocará la obtención de temperaturas de transición vítrea mayores, oscilando entre valores de -97°C , para el caso de polibutadienos con 8 % de enlaces vinilos, y -5°C para polibutadienos con 99 % de enlaces vinilos. En general, la aparición de una mayor cantidad de enlaces vinilos, provocará que el tiempo de relajamiento disminuya, desplazando el comportamiento dinámico a la derecha de la escala de frecuencias de acuerdo a los datos obtenidos para G' y G'' en un análisis oscilatorio de pequeña amplitud. El aumento en la cantidad de enlaces vinilo, tiene influencia en las magnitudes de variables reológicas como G_N^0 , J_e^0 y η_0 . En particular el módulo de meseta G_N^0 disminuirá su magnitud progresivamente al incrementarse el contenido de enlaces 1,2. Los cambios en las propiedades reológicas al modificar el contenido de enlaces vinilo se interpretan en función de los cambios provocados a nivel molecular o a nivel local de las cadenas poliméricas, al ir sustituyendo insaturaciones de tipo cis o trans, localizadas en la cadena principal, por dobles ligaduras pendientes, características de un enlace vinilo.

El caso específico del análisis de la microestructura de los materiales incluidos en el presente trabajo consiste en demostrar que, debido a que la reacción de polimerización se lleva a cabo bajo las mismas condiciones de reacción (temperatura, solvente, metodología etc.) en ausencia de modificadores polares que puedan promover la producción de polibutadienos con un alto contenido de enlaces vinílicos, los materiales analizados presentan un contenido de enlaces vinilo entre 8-12%. Para ello, se analizaron muestras obtenidas con los diferentes iniciadores de polimerización utilizados en este estudio (n-Butil Litio, IF1 e IF3), con la finalidad de corroborar que la microestructura obtenida para los polibutadienos resultantes en todos los casos es semejante, por lo que las diferencias observadas en cuanto al comportamiento reológico (si es que éstas se llegan a manifestar) no son resultado de la microestructura del material, sino de factores topológicos asociados a otros factores moleculares como la arquitectura de cadena y la presencia de grupos terminales. La selección de las muestras a analizar se llevó a cabo en función de que pudieran ser solubles en disulfuro de carbono (CS_2), solvente utilizado en el análisis infrarrojo, y en que fueran lo suficientemente pequeñas, pretendiendo corroborar además la presencia de los grupos incluidos ya sea por el tipo de iniciador funcionalizado utilizado, o por la reacción de funcionalización por terminación, llevada a cabo para algunas muestras en particular. De acuerdo a esto, del grupo de materiales obtenidos mediante IF1 se seleccionaron las muestras F-1801 y F-1801X, mientras que las muestras F-3602 y F-3602X fueron las seleccionadas dentro de los materiales sintetizados con IF3 para ser analizadas por IR. Esto se muestra en la Tabla 3.1.D-1, en donde se observa que además de las muestras mencionadas anteriormente, se realizó el análisis del polibutadieno B-701, y por supuesto de un polibutadieno estándar utilizado para cuantificar los valores obtenidos por esta técnica.

Tabla 3.1.D-1 Relación de materiales analizados mediante espectroscopía de infrarrojo

MUESTRA	Iniciador empleado en la síntesis
Estándar (PB6)	n-BuLi
F-3602	IF3
F-3602X	IF3
F-1801	IF1
F-1801X	IF1
B-701 (BL1)	n-BuLi

La metodología empleada tanto en el análisis como en los cálculos correspondientes, ha sido descrita en la sección 2.2 del desarrollo experimental. Los datos obtenidos directamente del análisis de espectroscopía de infrarrojo se muestran a continuación en la tabla 3.1.D-2, incluyendo la cantidad de muestra utilizada. Los espectros correspondientes para cada muestra analizada se localizan en el Apéndice 6 del presente trabajo.

Tabla 3.1.D-2 Resultados obtenidos del análisis de espectroscopía de infrarrojo

MUESTRA	Peso (g)	Frecuencia TRANS (cm ⁻¹)	Frecuencia VINILOS (cm ⁻¹)	SEÑAL TRANS (Absorbancia)	SEÑAL VINILOS (Absorbancia)	LÍNEA BASE
Estándar (PB6)	0.116	965.00	911.00	0.74	0.2	0
F-3602	0.1155	965.29	910.44	0.785	0.193	0.015
F-3602X	0.1153	965.33	910.44	0.795	0.205	0.02
F-1801	0.1151	965.35	910.51	0.75	0.21	0.015
F-1801X	0.1151	965.36	910.52	0.745	0.21	0.01
B-701(BL1)	0.1150	965.33	910.49	0.78	0.2	0.005

Como se menciona en la sección de desarrollo experimental, el siguiente paso en este análisis es determinar los factores de absorptividad o absorción de los diferentes enlaces, utilizando para ello los valores correspondientes al polibutadieno estándar; los factores de absorptividad para los enlaces TRANS y VINILOS fueron los siguientes:

$$F_{TRANS} = 7.681$$

$$F_{VINILOS} = 5.8$$

De esta manera la microestructura de los materiales analizados se puede determinar, de acuerdo a las expresiones descritas en la sección de desarrollo experimental. Los resultados de la microestructura obtenida se muestran en la tabla 3.1.D-3.

Tabla 3.1.D-3 Microestructura obtenida para polibutadienos sintetizados mediante diferentes iniciadores de polimerización

MUESTRA	Iniciador utilizado	Señal TRANS	Señal VINILOS	% TRANS	% VINILOS
Estándar (PB6)	n-BuLi	0.74	0.2	49	10
F-3602	IF3	0.77	0.178	51.2	8.94
F-3602X	IF3	0.775	0.185	51.63	9.31
F-1801	IF1	0.735	0.195	49.05	9.83
F-1801X	IF1	0.735	0.2	49.05	10.08
B-701(BL1)	n-BuLi	0.775	0.195	51.76	9.83

De los resultados obtenidos se observa que los valores para el porcentaje de enlaces vinilos, para todas las muestras analizadas, son congruentes con los resultados reportados en la literatura^(40,64) para polibutadienos obtenidos por polimerización aniónica en ausencia de modificadores polares. Todos ellos se

encuentran dentro del intervalo de 8-12% de enlaces vinilo reportado para polibutadienos obtenidos a partir de compuestos alquil litiados.

Se observa además que la microestructura de todas las muestras analizadas es bastante similar, presentando ligeras variaciones que pueden atribuirse al tipo y a las condiciones del análisis espectroscópico empleado. Se puede observar que las muestras F-3602 y F-3602X presentan un valor ligeramente menor en cuanto al porcentaje de enlaces vinilos, lo que puede ser atribuible tanto a la metodología de cálculo como a la dificultad de preparación de la solución para análisis de dichos materiales. Ambos materiales constituyen las muestras de menor peso molecular analizadas en el presente estudio, y físicamente son muestras sumamente pegajosas y difíciles de ser manipuladas, por lo que la determinación de una cantidad de muestra específica resultó en estos casos complicada. Sin embargo, la diferencia que dichas muestras manifiestan, con respecto a las demás muestras analizadas, representa en el peor de los casos un 1.14 % de menor contenido de enlaces 1,2, lo que seguramente no constituye un valor que influya significativamente en la magnitud de las propiedades reológicas presentes en dichos materiales, con respecto a los demás polímeros incluidos en este trabajo.

De acuerdo con lo anterior, se corrobora que la utilización de los tres iniciadores de polimerización incluidos en el presente trabajo (n-Butil Litio, IF1 e IF3), promueve la obtención de polibutadienos de bajo contenido de vinilos (alrededor de 10%) con la misma microestructura, por lo que las diferencias en cuanto a su comportamiento reológico son debidas exclusivamente a los factores topológicos asociados con el tipo de iniciador. Estos factores topológicos tendrán que relacionarse directamente con la naturaleza del iniciador funcionalizado empleado en la síntesis. El tipo de iniciador empleado va a determinar, tal y como ha sido descrito en las secciones anteriores, diferencias en las características de dimensiones de cadena o de ovillo estadístico, las cuales son analizadas directamente mediante la magnitud de η_0 , así como también provocará diferencias en la flexibilidad de las moléculas presentes en estos sistemas, analizadas a través de G_N^0 .

Al analizar los espectros de las muestras mencionadas, resulta imposible identificar señales que se relacionen con la presencia de los grupos incluidos ya sea a través del iniciador de polimerización seleccionado o mediante una reacción de funcionalización por terminación con un grupo oxihidrido. Esto en realidad es explicable, debido a que la concentración de dichos grupos funcionales es bastante más pequeña con relación a la concentración de otros grupos incluidos en las cadenas macromoleculares como lo son los dobles enlaces (cis, trans o vinilos) o los grupos $-CH_2$. De esta manera es posible que la determinación o cuantificación de dichos grupos funcionales deba realizarse utilizando otra técnica espectroscópica que permita mayor resolución, como pudiera ser la Resonancia Magnética Nuclear (NMR) o la titulación química.

E. ANÁLISIS DE SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA

En los últimos años un gran número de investigaciones han sido realizadas para evaluar los mecanismos de relajación de macromoléculas alrededor de las transiciones que presentan al pasar de una zona viscoelástica a otra, así como su influencia con la temperatura y con el tiempo⁽¹⁶⁾. En muchos casos, se ha concluido que la simplicidad termorreológica supuesta en muchos polímeros no es del todo cierta, y que los procesos de relajación de esfuerzos que las cadenas presentan en sus diferentes transiciones no son afectados igualmente con el cambio de la temperatura⁽²⁰⁾. En general, se pueden considerar dos tipos de relajación que involucran diferentes zonas viscoelásticas, y que difieren tan sólo en la magnitud de tiempo en las cuales se llevan a cabo. El primer tipo de relajación se lleva a cabo cuando la molécula pasa de la zona viscoelástica vítrea a la zona de transición, mientras que el segundo tipo de relajación corresponde al paso de la zona de entrelazamientos a la zona terminal o de flujo. Como se mencionó anteriormente, las más recientes investigaciones concluyen que el comportamiento de relajación alrededor de la temperatura de transición vítrea T_g , conocida como relajación- α , en un polímero amorfo es diferente del comportamiento de relajación asociado con la transición de hule a líquido que ocurre en la zona terminal muy por encima del valor de T_g , y que es denominada por algunos autores relajación- η ⁽²⁾. Esta diferencia ha sido comúnmente explicada considerando que la relajación- α está asociada con el movimiento de segmentos o partes locales de la cadena polimérica, mientras que en la relajación- η los movimientos que se dan son movimientos de tipo translacional de toda la cadena de acuerdo con el concepto de reptación propuesto por de Gennes. Para el caso de polímeros de alto peso molecular los dos procesos de relajación anteriormente mencionados se encuentran bien separados, por lo que se distingue en la función del módulo de pérdida, medido experimentalmente, dos picos o valores máximos distintos. En la mayoría de los casos cada uno de estos picos estará bien representado por una función exponencial de relajación conocida como la función Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)⁽²⁰⁾:

$$\Phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\lambda}\right)^\beta\right]$$

La función KWW implica un espectro de tiempos de relajamiento cuya amplitud está determinada por el valor del parámetro β . Se debe mencionar que este tipo de ajuste de curva ha sido principalmente utilizado para la relajación- α , y para el caso de la relajación- η ha sido necesario incluir el modelo de acoplamiento de Ngai⁽¹⁶⁾. Sin embargo, en la zona terminal se prefiere utilizar como función de ajuste una serie de exponenciales ponderadas, junto con las teorías de movimiento molecular para los modos normales de la cadena, lo que da como resultado un espectro de tiempos de relajamiento.

Es bien conocido que cada una de las técnicas que se utilizan para obtener datos de relajación a una temperatura dada, presentan una escala limitada de

tiempo o frecuencia, lo que constituye una limitante para el análisis de intervalos mayores de frecuencia, asociados con algunas regiones viscoelásticas. Comúnmente, lo que se hace es el corrimiento de los datos viscoelásticos isotérmicos por medio del factor de corrimiento a_T , a lo largo del eje logarítmico de frecuencia o tiempo, para así disponer de curvas maestras que se extiendan en un intervalo más amplio que los datos originalmente obtenidos del experimento. Dicho factor de corrimiento se define como

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

siendo λ el tiempo de relajamiento, que puede ser obtenido de la ecuación KWW o del análisis de los datos experimentales, y T_r es alguna temperatura de referencia.

La ecuación comúnmente utilizada para obtener los valores de los factores de corrimiento es la ecuación de William-Landel-Ferry (WLF) ⁽⁵²⁾

$$\log(a_T) = \log \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_r)} = -\frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r}$$

Este procedimiento experimental es lo que se conoce como superposición tiempo-temperatura o simplicidad termorreológica. Se encuentra bien documentada para el caso de fundidos desde la zona terminal hasta la zona de entrelazamientos. Su validez se atribuye al hecho de que cada proceso de relajación es igualmente afectado por la temperatura por lo que la forma del proceso de relajación es invariante con la temperatura. Sin embargo, al enfrentarse con datos viscoelásticos dentro de un intervalo de temperatura desde por debajo de T_g hasta valores muy por encima de T_g , y con intervalos experimentales largos en el dominio de tiempo o de frecuencia, la simplicidad termorreológica debe de ser analizada de acuerdo a dos tipos de consideraciones. Primero, los parámetros β_α y β_η , correspondientes a los exponentes presentes en la función KWW, para la zona vítrea y terminal respectivamente, deben ser independientes de la temperatura. Segundo, la posición relativa de la zona de relajación- α y de la zona terminal o relajación- η de acuerdo al dominio del tiempo no debe de variar con la temperatura y de esta manera, los tiempos de relajamiento de cada pico, es decir λ_α y λ_η no deben de mostrar una dependencia con la temperatura. El primer requisito ha sido probado ampliamente para el espectro de tiempos de relajamiento de homopolímeros fundidos en la zona de relajación terminal ⁽¹⁶⁾. Sin embargo, para la zona vítrea existen diversos resultados de tipo experimental que se contradicen entre sí en cuanto a la existencia o no de una dependencia de β_α con la temperatura ⁽¹⁶⁾. Por su parte, el segundo requisito ha sido estudiado recientemente, concluyéndose en algunos casos que la dependencia con la temperatura de la posición de las zonas terminal y vítrea es distinta ⁽²⁰⁾. Sin embargo, debe de tenerse en cuenta que para realizar una comparación directa entre los valores de los factores de corrimiento obtenidos para los procesos α y η , esto es $(a_T)_\alpha$ y $(a_T)_\eta$, se requieren técnicas que presenten ventanas de análisis de

tiempo extremadamente grandes, tales como el uso de reómetros muy especializados, que usualmente no se tienen al alcance. Las diferencias observadas en el comportamiento con la temperatura han sido interpretadas por Ngai en base a lo que se conoce como la teoría de acoplamiento⁽¹⁶⁾. De acuerdo a esta teoría, el carácter no exponencial de la relajación, es decir, el comportarse de manera distinta a lo predicho por la ecuación KWW, se relaciona con las interacciones cooperativas que ocurren entre las cadenas poliméricas. Además, los procesos moleculares incluidos en los procesos de las zonas terminal y vítrea son completamente distintos, por lo que los parámetros $\beta\eta$ y $\beta\alpha$ lo serán también. En base a estos criterios, Palade-Verney-Attané⁽²⁰⁾ llegan a la conclusión de que polímeros como el poliestireno y el polibutadieno, comúnmente catalogados como termorreológicamente simples, no cumplen con los requerimientos anteriormente descritos.

En el caso de datos obtenidos directamente de un análisis dinámico-mecánico, en donde los parámetros determinados experimentalmente son los módulos o viscosidades dinámicas, se hace un ajuste similar, esto es, un corrimiento de los valores en el dominio de los módulos, representado por un factor de corrimiento vertical: b_T . Estos factores de corrimiento o ajuste vertical, en muchas ocasiones no son de gran magnitud, obteniéndose valores de b_T generalmente cercanos a 1. Los factores de corrimiento vertical pueden ser simplemente determinados de la relación

$$b_T = \frac{T_r}{T}$$

en donde los valores de temperatura T y T_r , corresponden a las temperaturas de medición y de referencia, respectivamente, en escala absoluta (K).

En el presente estudio, la determinación de los factores de corrimiento se realizó de acuerdo al cociente de los tiempos de relajamiento, además de considerar el análisis de los valores obtenidos en función de la ecuación WLF. Los tiempos de relajamiento se obtuvieron directamente del análisis de los datos experimentales obtenidos de la medición oscilatoria.

Como se mencionó en la sección de desarrollo experimental, se realizaron mediciones a cuatro diferentes temperaturas: 40, 50, 60 y 70 °C, para la mayoría de los materiales analizados. Para el caso específico de los materiales F-3602, F-3602X, F-3703 y F-3703X, debido a sus características de peso molecular y distribución de pesos moleculares, se tuvieron que realizar mediciones a temperaturas menores con el objetivo de observar de manera experimental un valor del tiempo de relajamiento. Los factores de corrimiento horizontal, a_T , de todos los materiales analizados, de acuerdo a las temperaturas de medición, se muestran en la tabla 3.1.E-1. Por su parte, los valores correspondientes a los factores de corrimiento vertical se muestran en la tabla 3.1.E-2.

Tabla 3.1.E-1 Factores de corrimiento horizontal a_T , con $T_r = 50\text{ }^\circ\text{C}$

Temperatura (C)	F-1602	F-1602X	F-1703	F-1701X	F-1801	F-1801X
40	1.506	1.500	1.456	1.542	1.488	1.535
50	1	1	1	1	1	1
60	0.751	0.753	0.723	0.703	0.721	0.705
70	0.550	0.552	0.538	0.548	0.530	0.520
Temperatura (C)	F-3602	F-3602X	F-3701	F-3701X	F-3703	F-3703X
0	10.012	9.710				
10	5.363	5.343				
30	2.188	2.136			2.089	2.211
40	1.188*	1.414*	1.600	1.532	1.443	1.435
50	1	1	1	1	1	1
60	0.883*	0.751*	0.833	0.836	0.559*	0.658*
70			0.497	0.647	0.349*	0.457*
Temperatura (C)	F-3801	F-3801X	*Calculados por extrapolación, no presentan cruce de G' y G'' a esa temperatura			
40	1.487	1.480				
50	1	1				
60	0.713	0.680				
70	0.514	0.498				

Tabla 3.1.E-2 Factores de corrimiento vertical b_T , con $T_r = 50\text{ }^\circ\text{C}$

Temperatura (C)	Temperatura (K)	b_T
0	273.15	1.183
10	283.15	1.141
30	303.15	1.065
40	313.15	1.031
50	323.15	1
60	333.15	0.969
70	343.15	0.941

De las tablas anteriores se observa que los valores de los factores de corrimiento horizontal a_T , son semejantes para todas las muestras analizadas a la misma temperatura. Las desviaciones se presentan cuando a la temperatura de experimentación no se presenta el cruce de G' y G'' , de acuerdo con el intervalo de frecuencias del experimento (0.1-100 rad/s). De aquí se puede considerar que la dependencia con la temperatura del comportamiento reológico de todas las muestras analizadas es semejante, lo que parece indicar que la forma del espectro de tiempos de relajamiento en dichas muestras es muy parecida. La función

descrita por los módulos dinámicos a lo largo de la frecuencia, para todas las muestras analizadas, presentará el mismo comportamiento, por lo que la superposición tiempo-temperatura, esto es, el corrimiento de los datos viscoelásticos obtenidos a una temperatura distinta a la de referencia, es igualmente válida para cada una de ellas.

Por otra parte, en la Tabla 3.1.E-2 se observa que los valores de los factores de corrimiento vertical, b_T , para todas las temperaturas de experimentación, son muy cercanos a 1, lo que corrobora que los módulos dinámicos no exhiben una dependencia importante con la temperatura, y posiblemente se podría obtener una superposición adecuada de los datos viscoelásticos sin la necesidad de un ajuste en el eje de los módulos dinámicos. En el presente análisis, sin embargo, las curvas maestras obtenidas en todos los casos incluyen una superposición vertical de los datos viscoelásticos, con el objetivo de obtener una representación más adecuada de los datos viscoelásticos.

En la figura 3.1.E-1 se presentan los factores de corrimiento en el eje de la frecuencia, con respecto a lo predicho por la ecuación WLF, y se puede observar que la ecuación WLF, describe exitosamente la dependencia con la temperatura de los datos viscoelásticos para los materiales obtenidos mediante IF1; las constantes asociadas con la ecuación WLF son $C_1 = 2.05$ y $C_2 = 135$, al tomar $T_r = 50^\circ\text{C}$. Se debe de tener precaución al comparar estos valores con los reportados en la literatura, básicamente porque estos valores fueron obtenidos considerando una temperatura de referencia que puede diferir de la de otros trabajos. Los valores reportados en la literatura toman regularmente a la temperatura de transición vítrea T_g o valores muy cercanos a ésta como la temperatura de referencia, por lo que para comparar los valores presentados anteriormente con los de la literatura, sería preciso realizar mediciones de T_g de los materiales analizados. Sin embargo, la determinación de T_g de estas muestras con esta finalidad, en realidad no tendría mucho sentido debido a que el número de muestras estudiadas es muy reducido para obtener valores absolutos de las constantes C_1 y C_2 .

El caso de los materiales obtenidos a partir de IF3 presenta desviaciones ligeramente mayores con respecto a la ecuación WLF, como se observa en la figura 3.1.E-2. Sin embargo, éstas no se deben a diferencias en cuanto a los procesos de relajación con la temperatura sino a la naturaleza de algunas muestras, ya que este grupo incluye materiales dentro de un intervalo muy amplio de peso molecular. Las muestras F-3602 y F-3602X presentan un peso molecular tan pequeño con respecto a las demás, que los datos viscoelásticos obtenidos a 30, 40, 50 y 60°C describen solamente la zona terminal, por lo que fue necesario realizar mediciones a 0 y 10°C, para tratar de observar experimentalmente el cruce de G' y G'' . Esto explica las desviaciones observadas de los factores de corrimiento a_T con respecto a lo predicho por la ecuación WLF para dichas muestras a temperaturas elevadas. En este caso el valor de las constantes de la ecuación WLF es $C_1 = 2.21$ y $C_2 = 159$.

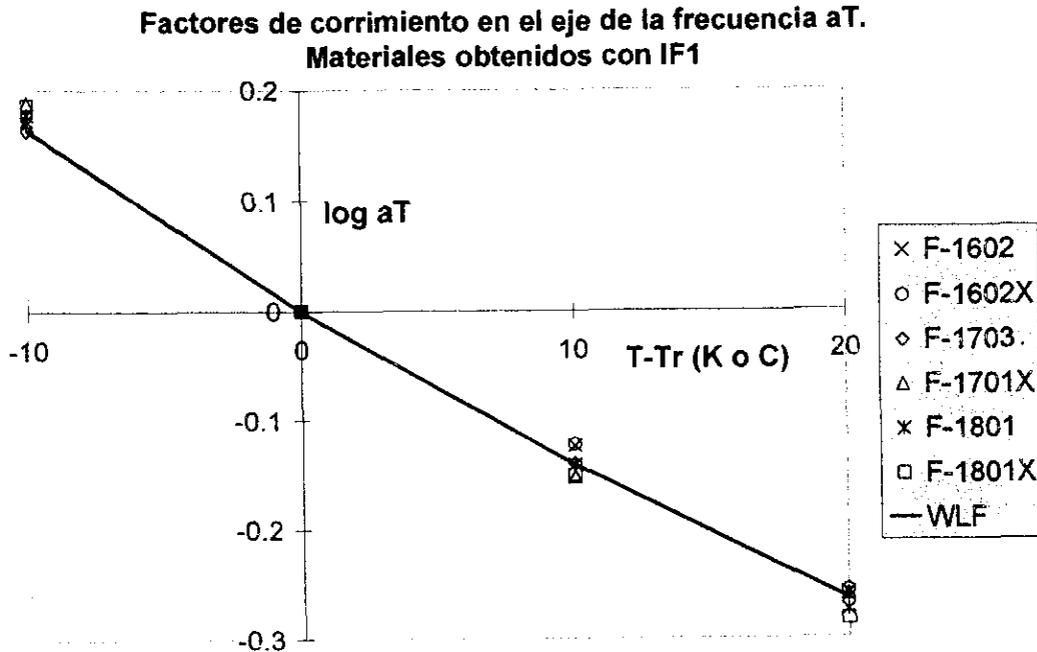


Figura 3.1.E-1 Comparación de los resultados obtenidos para los factores de corrimiento horizontales a_T , con los valores predicho por la ecuación WLF. Materiales obtenidos a partir de IF1.

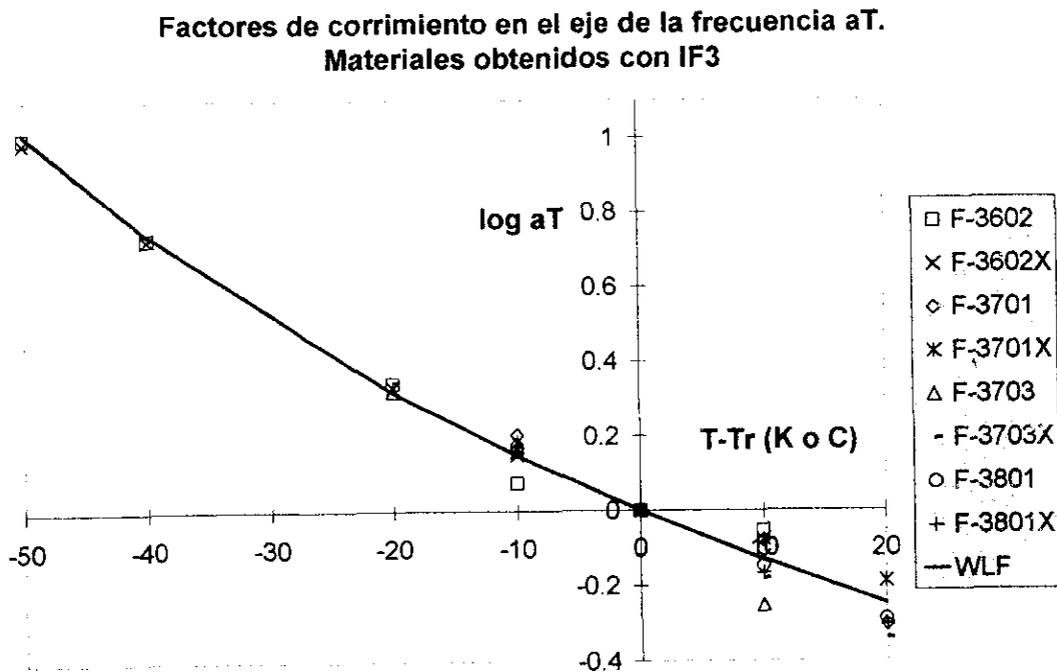


Figura 3.1.E-2 Comparación de los resultados obtenidos para los factores de corrimiento horizontales a_T , con los valores predicho por la ecuación WLF. Materiales obtenidos a partir de IF3.

Utilizando los factores de corrimiento fue posible obtener curvas maestras de los materiales investigados a una temperatura de 50 °C. Todas las curvas muestran que la superposición de los datos viscoelásticos, realizada de acuerdo a las consideraciones descritas en esta sección, es bastante adecuada, observándose una continuidad excelente entre los datos obtenidos a diferentes temperaturas. Esto se muestra para el caso del polímero F-1602 en la Figura 3.1.E-3, mientras que las curvas maestras obtenidas para todos los materiales incluidos en el presente estudio se muestran en el Apéndice 1, al final de este trabajo. Con base en esto, se puede obtener cualitativamente una conclusión en el sentido del comportamiento observado en este proceso de relajación, que corresponde a la llamada relajación- η , la cual no presenta una dependencia con la temperatura, por lo que podría asegurarse, en función de las curvas maestras obtenidas, que no existe una posible dependencia de $\beta\eta$ con la temperatura.

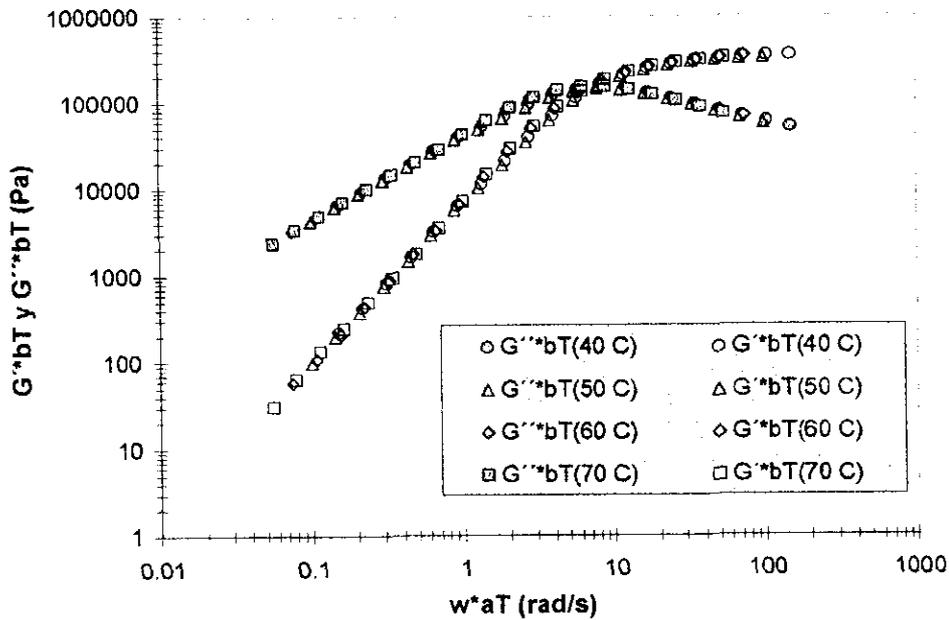


Figura 3.1.E-3 Curva maestra a 50 °C obtenida para F-1602

Finalmente, cabe mencionar que no fue posible obtener datos viscoelásticos asociados con las zonas de transición y vítrea, sino que en todos los casos las mediciones reológicas aportaron datos viscoelásticos correspondientes a las zonas terminal y de entrelazamientos, y el único proceso de relajación observado en los resultados reológicos es el proceso de relajación- η . De esta manera, no existen los suficientes argumentos para hablar de simplicidad termorreológica asociada con los materiales incluidos en este análisis.

F. ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES

La polidispersidad en general tiene una influencia significativa sobre la reología de los polímeros. Sin embargo, la relación entre la polidispersidad y la reología ha sido pobremente explicada. Algunos modelos como el de Doi-Edwards en su forma original⁽²⁷⁾, consideran a las moléculas poliméricas como entidades monodispersas dentro de un medio entrelazado. Con el paso de los años se han propuesto varias teorías destinadas a incluir la influencia de la polidispersidad sobre las propiedades reológicas, con el objetivo de obtener representaciones más adecuadas con respecto a los datos viscoelásticos experimentalmente obtenidos^(4,5,7,10,16). De manera general, han sido observadas algunas diferencias importantes en cuanto al comportamiento viscoelástico de un material polidisperso, con respecto a un polímero monodisperso. Un polímero polidisperso exhibe un comportamiento no Newtoniano a velocidades de deformación menores que aquellas a las cuales lo haría un polímero monodisperso, ambos con el mismo valor de peso molecular promedio en peso. Esto se corrobora por ejemplo, con la dependencia observada experimentalmente para la viscosidad a corte cero η_0 , con respecto al peso molecular ($\eta_0 \propto M^{3.4}$), que difiere ampliamente de la predicción realizada por ejemplo por los modelos de reptación, fundamentados en moléculas monodispersas ($\eta_0 \propto M^3$). De la misma forma, las propiedades elásticas, tal como J_e^0 , se ha comprobado que son fuertemente sensibles a la polidispersidad, aumentando considerablemente con la distribución de pesos moleculares^(4,5). De esta manera el poder establecer una relación adecuada entre la distribución de pesos moleculares y el comportamiento viscoelástico resulta de fundamental importancia para materiales poliméricos de tipo comercial, cuyas propiedades se encuentran fuertemente conectadas con parámetros estructurales tales como la misma distribución de pesos moleculares. Para el caso de soluciones diluidas el efecto de la polidispersidad se puede estimar "a simple vista". Como las cadenas no interactúan entre sí, la contribución al esfuerzo de las entidades poliméricas dispersas en el medio, se obtiene simplemente por adición. Pero, para el caso de fundidos o soluciones poliméricas concentradas, las cadenas interactúan fuertemente, de tal forma que si las cadenas son lo suficientemente grandes, su comportamiento estará dominado por la presencia de entrelazamientos.

El efecto de la polidispersidad para cadenas lineales entrelazadas se ha analizado principalmente mediante el estudio de mezclas de componentes prácticamente monodispersos. Existen algunos aspectos que parecen haber quedado prácticamente establecidos, a saber:

(a) La viscosidad a corte cero depende principalmente del peso molecular promedio, mostrando la dependencia típicamente mencionada del exponente 3.4. Para el caso del peso molecular promedio en peso de una muestra polidispersa, una de las expresiones más simples es la siguiente regla de mezclado.

$$\bar{M}_w = \phi_L M_L + \phi_S M_S$$

en donde ϕ_i y M_i son los valores correspondientes a la fracción volumen y al peso molecular de las especies poliméricas más largas (L) y de aquellas más cortas (S).

(b) La capacitancia reológica al equilibrio, J_e^0 , es muy sensible a la polidispersidad. El valor de J_e^0 aumenta progresivamente a medida que pequeñas cantidades de cadenas largas (L) son adicionadas a una matriz polimérica de cadenas cortas (S). Esta variable alcanza un valor máximo, $(J_e^0)_{\max}$, a un valor $(\phi_L)_{\max}$ cuando L sigue siendo en la muestra el componente minoritario ($\phi_L < \phi_S$), para finalmente aproximarse a $(J_e^0)_L$ con la ley de potencias descrita por la relación:

$$J_e^0 = (J_e^0)_L \phi_L^{-d}$$

Los valores de $(J_e^0)_{\max}$ aumentan, mientras que $(\phi_L)_{\max}$ disminuye a medida que crece la relación de pesos moleculares de los componentes de la mezcla, $R = M_L/M_S$.

(c) La contribución de los componentes individuales puede ser observada a través del módulo complejo, $G^*(\omega)$, cuando ambos componentes presentan entrelazamientos y cuando el valor de R es considerablemente mayor a 1. Aparecerán dos picos en $G''(\omega)$, un pico a bajas frecuencias $(G_M'')_L$ el cual se incrementa con la magnitud de ϕ_L , y otro a altas frecuencias $(G_M'')_S$ el cual disminuye con la magnitud de ϕ_L . El módulo de almacenamiento $G'(\omega)$, por su parte, presentará una inflexión entre $(\omega_m)_L$ y $(\omega_m)_S$. Si el componente S se encuentra perfectamente entrelazado ($M_S \gg M_e$), $G'(\omega)$ se aproxima al valor del módulo de meseta del componente puro entre $(\omega_m)_S$ y la región de transición, lo que demuestra nuevamente que el valor de G_N^0 resulta prácticamente independiente de la polidispersidad.

Con el tiempo, se han propuesto una variedad de generalizaciones acerca de los efectos de la polidispersidad. Algunas de ellas toman la forma de reglas de mezclado simples, como la mencionada anteriormente, utilizando combinaciones muy sencillas de los espectros viscoelásticos de los componentes L y S. Los factores de ponderación, factores de corrimiento y algunos términos complejos, se han usado comúnmente para ajustar la correlación de materiales polidispersos con comportamientos observados en variables como la viscosidad a corte cero, y para corroborar la independencia en cuanto a la polidispersidad de algunas otras variables como G_N^0 . Algunas otras generalizaciones de este tipo se han basado en argumentos moleculares modificados con parámetros ajustables y formas alternativas de los factores de ponderación o generalizadas para incorporar mecanismos de desplazamiento competentes^(10,14). Otras por su parte concentran los efectos de polidispersidad tan sólo en los comportamientos de J_e^0 y η_0 . Algunas de estas propuestas son claramente incompatibles con observaciones de mezclas entrelazadas, pero incluso las mejores aproximaciones han sido probadas solamente en intervalos limitados de R y del M_S/M_e ⁽⁴⁾.

En el presente estudio la determinación de la distribución de pesos moleculares se realizó, tal como ha sido mencionado anteriormente, mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Las condiciones del análisis han sido descritas en la sección de desarrollo experimental. Los resultados obtenidos del análisis por GPC, se muestran en la tabla 3.1.F-1.

Tabla 3.1.F-1 Pesos moleculares promedio, y valores de polidispersidad.

Muestra	Mn $\times 10^{-3}$	Mp $\times 10^{-3}$	Mw $\times 10^{-3}$	Mw/Mn	Tipo de Distribución
F-1602	255.4	276.6	274.1	1.073	Unimodal
F-1602X	257.5	275.7	270.8	1.051	Unimodal
F-1703	266.2	275.7	281.7	1.058	Unimodal
F-1701X	277.7	303.6	297.0	1.069	Unimodal
F-1801	239.8	248.5	254.3	1.060	Unimodal
F-1801X	239.7	253.5	256.4	1.070	Unimodal
F-3602	51.1	76.8	65.7	1.286	Unimodal
F-3602X	51.5	80.0	68.0	1.320	Unimodal
F-3701	568.7	681.4	667.2	1.173	Unimodal
F-3701X	549.1	694.3	657.6	1.198	Unimodal
F-3703	89.6	115.4 115.0 _{primero} (85%) 270.9 _{segundo} (15%)	124.2	1.386	Bimodal
F-3703X	98.8	123.7 124.6 _{primero} (87%) 279.8 _{segundo} (13%)	131.6	1.331	Bimodal
F-3801	173.0	244.6	225.1	1.300	Unimodal
F-3801X	147.0	242.6	207.8	1.413	Unimodal
Polibutadieno B-701	160.9	183.4	182.1	1.131	Unimodal

De acuerdo al tipo de distribución, los resultados observados mediante el análisis GPC y presentados anteriormente, permiten separar a los materiales analizados en dos grupos principales. El primer grupo, lo conforman aquellos polímeros en donde la distribución de pesos moleculares responde a una distribución gaussiana, presentando una distribución unimodal de pesos moleculares. La distribución en general nos permite clasificarlos como polímeros de cadenas lineales y flexibles de longitud uniforme (Por tratarse de polibutadieno). Esto se corrobora ampliamente para los materiales obtenidos mediante IF1 (F-1602, F-1602X, F-1703, F-1701X, F-1801 y F-1801X) de acuerdo a los valores de polidispersidad tan cercanos a la unidad (menores a 1.1) que dichas muestras presentan. Sin embargo, dentro de este grupo existen también algunos polímeros cuya polidispersidad es ligeramente mayor (entre 1.1 y 1.41), que estarán formados

por cadenas lineales y flexibles de longitud no tan uniforme como las del primer grupo. A este grupo se asocian algunos materiales obtenidos mediante IF3 (F-3602, F-3602X, F-3701, F-3701X, F-3801 y F-3801X), así como el polibutadieno de referencia (B-701) obtenido mediante n-Butil Litio. A pesar de que algunas muestras presentan una polidispersidad relativamente elevada ($M_w/M_n > 1.2$), caso específico de algunas muestras obtenidas mediante IF3 (F-3602, F-3602X, F-3801 y F-3801X), su distribución es unimodal, y los efectos de la polidispersidad sobre las propiedades reológicas investigadas, no fueron evidentes. Sin embargo, resulta lógico suponer que los valores obtenidos experimentalmente, para las variables reportadas en este trabajo, η_0 , J_e^0 y G_N^0 , seguramente estarán afectados por la presencia de las cadenas poliméricas más grandes o más pequeñas que el valor promedio de las cadenas del sistema en cuestión, considerando que son dichas cadenas las responsables del ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares. Con base en los resultados del estudio reológico, concretamente el análisis de la viscosidad a corte cero de los materiales obtenidos con IF3, presentados en la sección 3.1.A, el mecanismo principal de desplazamiento de cadena en estos sistemas es el de reptación, conforme con el coeficiente de 3 determinado para la dependencia de η_0 con el peso molecular. Esto, como se mencionó anteriormente, concuerda con las predicciones realizadas por algunos modelos reológicos, caso específico del modelo de Doi-Edwards, que predice que para un sistema de cadenas monodispersas poliméricas, el principal mecanismo de desplazamiento es el de reptación, siempre y cuando el sistema presente un número considerable de entrelazamientos. Los sistemas en cuestión presentan una densidad de entrelazamientos bastante alta, resultando en todos los casos superior al valor límite de 10 reportado en la literatura⁽⁴⁾, por lo que se puede asegurar que dichos sistemas se encuentran bastante entrelazados. Esta consideración junto con el comportamiento de η_0 , puede ser una clara señal de que la magnitud de las cantidades reológicas determinadas para estas muestras, sea muy cercana a la presente en especies monodispersas del mismo tipo, y que posiblemente para determinar valores absolutos de dichas cantidades reológicas, no resulte necesario incluir algunos otros mecanismos de desplazamiento comúnmente considerados para sistemas entrelazados cuando la reptación simple no describe adecuadamente el comportamiento reológico del material en cuestión, como lo son específicamente, la renovación de la región tubular (Tube renewal) o la desaparición de impedimentos topológicos (Constraint release).

Por su parte, las muestras con un valor de polidispersidad bajo ($M_w/M_n < 1.2$), debido a que su distribución es muy estrecha, presentarán muy poca influencia de la presencia de cadenas considerablemente mayores o menores, sobre la magnitud de las variables reológicas investigadas. De esta manera, existe seguridad de que para estas muestras las cantidades reológicas determinadas son reflejo simplemente de los impedimentos topológicos que una cadena dentro de dichos sistemas poliméricos tiene que enfrentar en su proceso de flujo, creado a partir de una deformación previa. Por otra parte, el segundo grupo lo conforman

polímeros que presentan una distribución bimodal de pesos moleculares, en donde se presentan especies de alto peso molecular (280×10^3 g/gmol) y de bajo peso molecular (120×10^3 g/gmol). En esta clasificación se encuentran únicamente las muestras correspondientes a los materiales F-3703 y F-3703X. En ambos casos, las especies mayoritarias son aquellas que presentan un peso molecular menor. Se puede hablar de que el porcentaje másico o volumétrico correspondiente a las cadenas de mayor longitud (L) es para ambas muestras cercano al 14 %, esto es $\phi_L = 0.14$, y que posiblemente pueda ser analizada la influencia de cadenas de mayor longitud mediante la curva maestra obtenida para ambos materiales, basándose en el comportamiento de los módulos dinámicos.

En las figuras 3.1.F-1 y 3.1.F-2 se muestran las curvas maestras de ambos materiales, y evidentemente se observa que no es posible distinguir dos picos o valores máximos en las curvas correspondientes al módulo de pérdida $G''(\omega)$, y que el módulo de almacenamiento $G'(\omega)$ no presenta una inflexión adicional en la región viscoelástica terminal. Lo anterior, era predecible, en el sentido de que el valor de la relación de los pesos moleculares R (2.33), no es sustancialmente grande, incluso menor al límite inferior (2.5) reportado en la literatura para distribuciones bimodales⁽⁴⁾. Esto indica que, a partir del análisis del comportamiento viscoelástico de estos materiales, a través de sus correspondientes curvas maestras, es imposible estimar la contribución de las cadenas poliméricas largas (L) a la magnitud de las propiedades reológicas determinadas en este estudio. El hecho de que la diferencia en cuanto a tamaño de las cadenas de mayor y menor longitud que conforman estos sistemas no haya sido observada experimentalmente, no impide que se puedan representar mediante un modelo reológico que incluya la contribución de entidades poliméricas de diferente longitud, esto es, que considere dentro de sus premisas la inclusión de un espectro de tiempos de relajamiento, el caso específico propuesto en este trabajo es el modelo de Wagner.

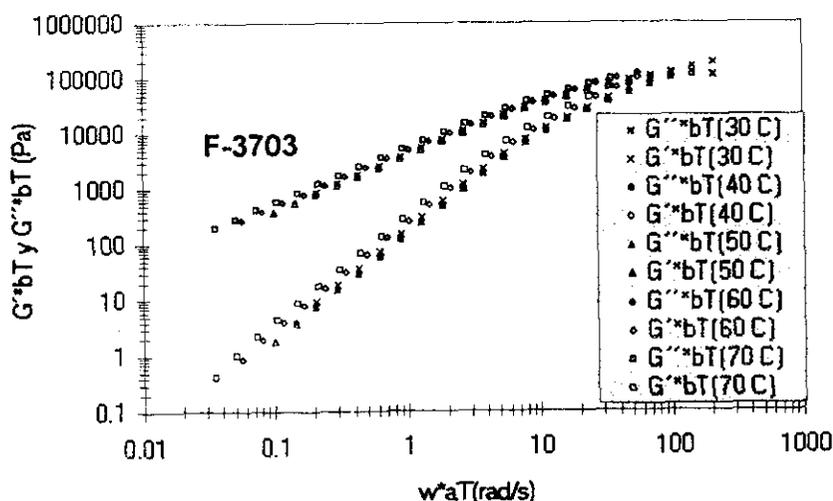


Figura 3.1.F-1 Curva maestra correspondiente a F-3703 a 50 °C

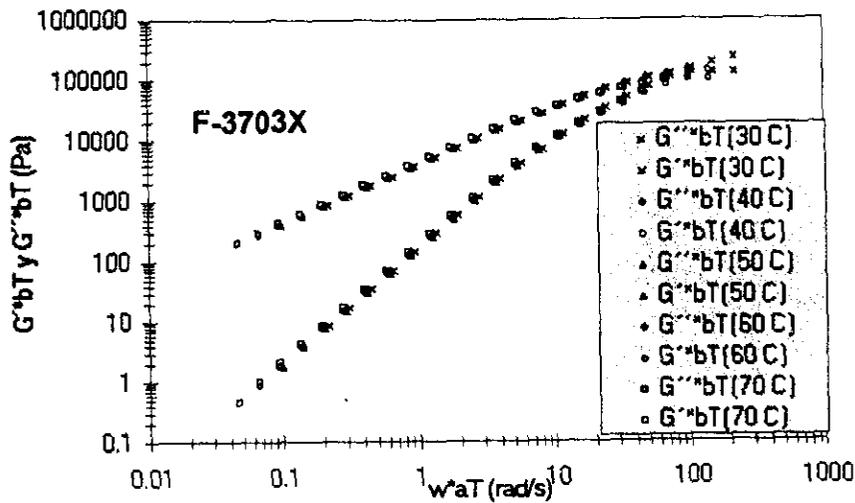


Figura 3.1.F-2 Curva maestra correspondiente a F-3703X a 50 °C

Otro de los métodos comúnmente empleados para el análisis de la polidispersidad en sistemas con distribuciones bimodales consiste en graficar la parte imaginaria de la viscosidad compleja, $\eta''(\omega)$, normalizada por la viscosidad a corte cero η_0 , como función de la frecuencia, relación que puede exhibir dos valores máximos, cuyas alturas dependen fuertemente de la concentración de las especies que constituyen la mezcla. El pico de bajas frecuencias disminuye con la fracción ϕ_L del componente de cadenas largas, y recíprocamente el pico de altas frecuencias se va incrementando al aumentar la fracción ϕ_L . De esta manera cuando una mezcla binaria consiste en dos especies poliméricas de pesos moleculares sustancialmente distintos entre sí, el espectro de relajamiento de cada especie se encontrará lo suficientemente separado como para permitir la identificación de cada pico de acuerdo al proceso de difusión de cada especie. El punto clave es el cambio que sufre el pico correspondiente a las cadenas largas hacia frecuencias mayores cuando disminuye la concentración de dichas especies, ϕ_L , provocando que su tiempo de relajamiento vaya disminuyendo. Para el pico correspondiente a las cadenas cortas, localizado a altas frecuencias, sucede lo contrario: aumenta su tiempo de relajamiento, y hay un desplazamiento de su posición hacia frecuencias menores a medida que se aumente la concentración de cadenas largas. En realidad estas observaciones han sido utilizadas para sostener que los acoplamientos existentes entre una cadena y las moléculas a su alrededor alteran su proceso de desplazamiento por difusión. De esta manera, el adicionar cadenas cortas, pero suficientemente largas para estar entrelazadas, favorece la difusión de cadenas largas. Recíprocamente, cuando el medio de un sistema de cadenas poliméricas cortas es enriquecido con moléculas más largas, su propio movimiento se vuelve más lento. En este caso, el efecto del acoplamiento es lo que se conoce como el mecanismo de renovación de la región tubular (Tube renewal).

Para el caso específico de las muestras F-3703 y F-3703X, cuyos resultados por GPC evidenciaron que se trata de polímeros bimodales, la gráfica de η''/η_0 en función de la frecuencia se presenta en la figura 3.1.F-3. En esta gráfica, se pueden distinguir dos aspectos importantes. El primero de ellos es que no se distinguen dos regiones o valores máximos en la función, por lo que se podría estimar ya sea que la contribución predominante a las cantidades reológicas recae en las moléculas de menor longitud, o que la diferencia en las longitudes de cadena, no son lo suficientemente grandes para poder distinguir dos picos en la función, y poder evaluar la contribución de la distribución bimodal. Por otra parte, el segundo aspecto de importancia es el de considerar que las alturas de los picos de ambas muestras son diferentes, siendo mayor para la muestra F-3703X que de acuerdo con la distribución de pesos moleculares presenta una menor cantidad de cadenas largas. Esto último responde exactamente a lo presentado en la literatura⁽⁴⁸⁾ para el análisis de muestras bimodales, y corrobora la validez de los resultados obtenidos por GPC. Además en este sentido, se puede corroborar que el máximo de la función se altera, recorriéndose a menores frecuencias a medida que se incrementa la concentración de cadenas de mayor longitud, tal como se reporta en la literatura⁽⁴⁸⁾.

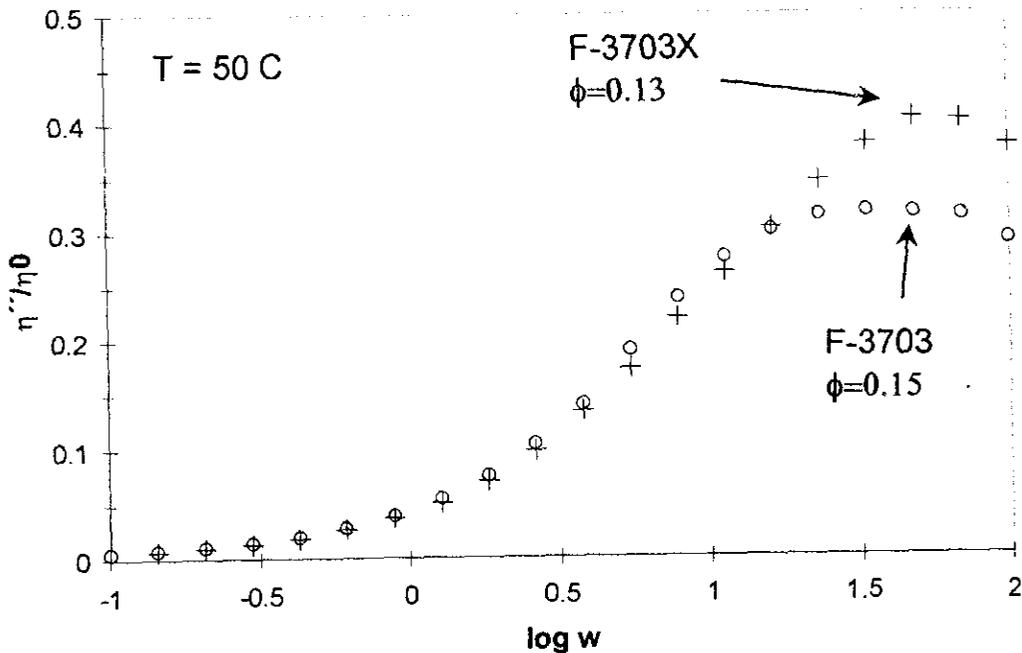


Figura 3.1.F-3 Estimación de la contribución de la polidispersidad. $\eta''(\omega)/\eta_0$ en función de la frecuencia para las muestras F-3703 y F-3703X

3.2 MODELAMIENTO

La representación del comportamiento viscoelástico de un material polimérico por medio de un modelo comúnmente involucra la introducción de técnicas matemáticas complejas, de teorías moleculares específicas o de consideraciones físicas para describir un sistema en particular. Específicamente, el modelamiento de propiedades reológicas ha provocado la aparición de una gran cantidad de modelos viscoelásticos, en algunas ocasiones, capaces de describir el comportamiento de algún grupo específico de materiales⁽²⁷⁾, por lo que la selección del modelo apropiado para representar el comportamiento observado experimentalmente, en muchas ocasiones, no es una empresa simple.

La teoría de viscoelasticidad lineal representa quizás la teoría más general empleada comúnmente para describir las características viscoelásticas de un material polimérico. Es de esta teoría de la cual directamente surgen algunos modelos reológicos, siendo uno de los más simples dentro de este grupo, el modelo de Maxwell, que tal como se ha descrito en el marco teórico, representa el comportamiento de materiales viscoelásticos por medio de un amortiguador y un resorte. Se han propuesto diferentes modificaciones al modelo de Maxwell, resultando en modelos nuevos, con predicciones distintas, en algunas ocasiones capaces de representar de manera exitosa el comportamiento reológico de algunos materiales en particular. Dentro de este grupo encontramos al modelo de Wagner⁽³¹⁾, el cual es un claro ejemplo de un modelo obtenido a partir de modificaciones de origen matemático del modelo de Maxwell, capaz de representar certeramente el comportamiento de materiales poliméricos en estado fundido. Sin embargo, en algunas ocasiones, este tipo de modelos a pesar de representar completamente la trayectoria del comportamiento viscoelástico de algún material, incluyen una gran cantidad de parámetros, los cuales, en la mayoría de los casos, carecen de un significado físico bien definido, por lo que este tipo de modelos no aporta datos suficientes para analizar de una manera completa la reología de un material polimérico en particular.

Por otro lado, la interpretación del comportamiento reológico de un polímero desde el punto de vista molecular ha dado lugar a la postulación de diferentes teorías, basadas en muchos casos en el tipo de desplazamiento que se supone tienen las cadenas poliméricas en estado fundido. Dentro de estas teorías, el concepto de reptación postulado por de Gennes fue utilizado por Doi-Edwards para proponer un modelo reológico⁽²⁷⁾ capaz de representar el desplazamiento de cadenas poliméricas presentes dentro del medio característico de un fundido polimérico o de soluciones concentradas de dicho polímero. Este modelo, en su expresión original, ha sido capaz de representar adecuadamente el comportamiento de algunos sistemas poliméricos. Sin embargo, algunas de sus predicciones no corresponden exactamente a lo observado de manera experimental. Estas ligeras diferencias han provocado que se propongan otros mecanismos de desplazamiento de cadenas poliméricas, adicionales al proceso de

reptación, que en ciertas ocasiones describen casi perfectamente el comportamiento de ciertos materiales^(7,10,14). Como es natural, la introducción de estas nuevas teorías ha provocado el surgimiento de una gran cantidad de conceptos y consideraciones moleculares novedosas que, sin embargo, han sido el origen de malas interpretaciones o confusiones. Este grupo de modelos, sin embargo, son los únicos capaces de interpretar el comportamiento reológico observado experimentalmente, en función de las características moleculares de las cadenas poliméricas que constituyen un sistema en particular, lo que permite una mejor interpretación de los resultados y el análisis adecuado de alguna propiedad reológica en particular, de acuerdo con las características específicas del material estudiado.

Por otro lado, en los últimos años, han sido propuestas algunas expresiones, que forman la base de novedosos modelos reológicos capaces de describir adecuadamente el comportamiento viscoelástico de un material, resultando en algunas ocasiones capaces de predecir el comportamiento de dichos materiales en otras regiones viscoelásticas como la zona vítrea. La mayoría de los modelos pertenecientes a esta categoría considera las propiedades reológicas en términos del espectro de tiempos de relajamiento, y es por medio de éste, que se obtienen las cantidades reológicas comúnmente determinadas en una sesión experimental. Dentro de este grupo cabe resaltar los modelos propuestos a partir del espectro BSW⁽⁵⁸⁾, que ha dado lugar a una serie de modelos reológicos novedosos como el propuesto para materiales elastoméricos por Palade-Verney-Attané⁽²⁾.

En el presente trabajo se han utilizado modelos representativos a las categorías mencionadas anteriormente, partiendo del modelo de Maxwell, como el más general; utilizando el modelo de Wagner, como ejemplo de aquellos modelos obtenidos con la generalización estadística del modelo de Maxwell; el modelo de Doi-Edwards, como ejemplo de un modelo con una fuerte base teórica y con consideraciones moleculares específicas, capaces de aportar datos suficientes para analizar el comportamiento reológico de los materiales estudiados; y el modelo de Palade-Verney-Attané/BSW, como ejemplo de los modelos reológicos que involucran técnicas matemáticas específicas.

En la Tabla 3.2-1 se presenta la relación de los modelamientos realizados a los materiales incluidos en el presente trabajo. La selección de los modelos utilizados para representar el comportamiento de cada material se realizó de acuerdo con las características específicas de éste, determinadas a partir del análisis fisicoquímico realizado a estas muestras.

Tabla 3.2-1 Modelamientos realizados para los materiales incluidos en el presente trabajo.

Polímero	Modelo de Maxwell	Modelo de Doi-Edwards	Modelo de Wagner	Modelo de Palade-Attané-Verney/BSW
Polibutadieno B-701	✓	✓	✓	✓
F-1602	✓	✓		✓
F-1602X	✓	✓		✓
F-1703	✓	✓	✓	
F-1701X	✓	✓	✓	
F-1801	✓	✓		✓
F-1801X	✓	✓		✓
F-3602	✓	✓		
F-3602X	✓	✓		
F-3701	✓	✓	✓	
F-3701X	✓	✓	✓	
F-3703	✓	✓	✓	
F-3703X	✓	✓	✓	
F-3801	✓	✓		✓
F-3801X	✓	✓		✓

A. MODELO DE MAXWELL

Cuando se enfrenta el problema de tratar de representar los datos viscoelásticos de un material, obtenidos directamente de un análisis dinámico-mecánico, la situación es confusa. En la literatura se pueden encontrar un gran número de modelos reológicos, que difieren en cuanto a complejidad y en cuanto a su origen, y que posiblemente un gran número de ellos puedan ser utilizados para representar adecuadamente el comportamiento observado en el laboratorio. Sin embargo, con la finalidad de sistematizar el modelamiento de este tipo de datos, comúnmente se inicia tratando de aplicar algún modelo que resulte lo bastante general y sencillo, y que aporte además algunas características específicas del material que reflejen de alguna manera las propiedades observadas en su caracterización, lo que generalmente conduce a la utilización del modelo de Maxwell. De la aplicación de este modelo, se pueden predecir ciertas características del material analizado, las cuales pueden resultar bastante útiles para tratar de seleccionar el siguiente modelo a utilizar, con la finalidad de seguir caracterizando el comportamiento del material analizado, o de seguir descubriendo los argumentos suficientes para interpretar adecuadamente su comportamiento reológico. Inclusive, si el material analizado responde exitosamente a las predicciones del modelo de Maxwell, resultaría posiblemente una pérdida de tiempo e incluso una empresa inútil tratar de probar algún otro modelo que incluya consideraciones adicionales, o que su misma representación sea más compleja.

De acuerdo con estas consideraciones, en este trabajo se utilizó el modelo de Maxwell como el primer acercamiento a la interpretación de la reología presente en las muestras analizadas. La aplicación de este modelo, como se verá posteriormente, aportó algunos datos importantes en cuanto a las características específicas de los materiales analizados, corroborando de cierta manera las caracterizaciones fisicoquímica y reológica realizadas previamente. Como se mencionó en la tabla 3.2-1, todos los materiales incluidos en este trabajo fueron modelados con el modelo de Maxwell. Es conveniente empezar por resaltar que, como se mencionó en el marco teórico, la expresión del modelo de Maxwell simple consiste en⁽⁵⁰⁾:

$$\tau = \int_{-\infty}^t G_0 e^{-\lambda(t-t')} \dot{\gamma}(t') dt'$$

de la cual se pueden obtener otras cantidades reológicas; particularmente, las expresiones correspondientes a los módulos dinámicos se expresan como⁽⁵⁰⁾:

$$G''(\omega) = G_N^0 \frac{\omega\lambda}{1 + \omega^2\lambda^2}$$

$$G'(\omega) = G_N^0 \frac{\omega^2\lambda^2}{1 + \omega^2\lambda^2}$$

Estas expresiones incluyen las cantidades reológicas determinadas del análisis de las curvas maestras obtenidas para cada material. Se debe recordar en este sentido que los valores del módulo de meseta G_N^0 , y del tiempo de relajamiento principal λ , se obtienen directamente de estas curvas. Específicamente, G_N^0 es el valor constante manifestado a altas frecuencias en el módulo de almacenamiento $G'(\omega)$, mientras que λ es determinado del valor de la frecuencia de cruce de ambos módulos dinámicos. Los parámetros incluidos en el modelamiento de los materiales analizados, se presentan en la Tabla 3.2.A-1.

Tabla 3.2.A-1 Parámetros incluidos en el modelamiento con el modelo de Maxwell.

POLIMERO	G_N^0 (MPa)	λ (s)
F-1602	0.4	0.13891
F-1602X	0.4	0.14264
F-1703	0.42	0.12732
F-1701X	0.42	0.22943
F-1801	0.42	0.12732
F-1801X	0.42	0.12657
F-3602	0.3	0.00154
F-3602X	0.3	0.00169
F-3701	0.2	2.39767
F-3701X	0.2	2.30284
F-3703	0.33	0.01075
F-3703X	0.33	0.01145
F-3801	0.33	0.08366
F-3801X	0.33	0.08274
Polibutadieno B-701	1.05	0.76602

Las predicciones del modelo de Maxwell para los materiales incluidos en este estudio, se representan en el apéndice 2 del presente, junto con las predicciones obtenidas mediante el modelo de reptación de Doi-Edwards. Conviene analizar las predicciones obtenidas por este modelo, en función del tipo de materiales analizados, para ello se presenta a continuación una breve descripción del comportamiento de polibutadienos obtenidos con diferente iniciador de acuerdo con el modelo de Maxwell.

Materiales obtenidos mediante IF1

Los materiales obtenidos mediante IF1, se encuentran dentro de un intervalo de peso molecular relativamente estrecho ($254.3 \times 10^3 < M_w < 297 \times 10^3$), presentando en todos los casos distribuciones de pesos moleculares unimodales, con valores de índice de polidispersidad considerablemente pequeños (1.051-1.073), lo que permitía suponer que las predicciones obtenidas al aplicar el modelo de

Maxwell en todos los casos iba a resultar muy similar. Esto en general se cumplió con algunas excepciones que se mencionarán adelante.

En principio se puede observar, de acuerdo con los parámetros del modelo presentados en la tabla 3.2.A-1, que la influencia en el comportamiento reológico, provocada por la presencia del grupo funcional incluido por medio de una reacción de terminación con óxido de propileno, no es significativa. Esto se corrobora al analizar que los tiempos de relajamiento de los materiales F-1602 y F-1602X, así como los correspondientes a las muestras F-1801 y F-1801X, los cuales resultan muy similares. Sin embargo, se puede observar que el tiempo de relajamiento manifestado por la muestra F-1701X (0.22943 s) es diferente al presente en la muestra F-1703 (0.12732 s) aunque del mismo orden, lo que de manera precipitada se podría concluir como un resultado de la funcionalización con óxido de propileno. Sin embargo, muy probablemente esta no sea la razón de dicha diferencia; basta con analizar los valores de peso molecular de ambas muestras, para sugerir que el factor determinante de la presencia de dichas discrepancias es la longitud de las cadenas poliméricas. Por una parte, la diferencia entre los pesos moleculares de las muestras F-1602 y F-1602X, así como para las muestras F-1801 y F-1801X, es muy pequeña, sugiriendo que el proceso de relajación de esfuerzos para las cadenas inmersas en ambos medios sea similar, lo que se manifiesta en un tiempo de relajamiento muy semejante. Pero, para el caso de las muestras F-1703 y F-1701X, la diferencia en peso molecular es mayor ($281.7 \times 10^3 - 297 \times 10^3$ g/gmol, respectivamente), lo que puede influir en que el proceso de relajación de esfuerzos no se manifieste en la misma forma, provocando que el tiempo de relajamiento entre dichas muestras sea distinto. Obviamente las cadenas mayores, esto es con mayor peso molecular, manifestarán tiempos de relajamiento mayores, corroborando los valores de tiempo de relajamiento encontradas en estas muestras. Sin embargo, como la diferencia entre pesos moleculares no es excesiva, se puede observar que las magnitudes de los tiempos de relajamiento a pesar de ser distintas, resultan dentro de la misma escala de tiempo (10^{-1} s), indicando que el proceso de relajación en ambas muestras, no presenta diferencias significativas.

Por otra parte, del análisis de las gráficas presentadas en el apéndice de este trabajo, se puede observar que las predicciones obtenidas mediante este modelo describen mejor la zona viscoelástica terminal, que la zona en donde se manifiestan los entrelazamientos de cadena, tal como se muestra en la Figura 3.2.A-1. Se puede observar que para tiempos menores al tiempo de relajamiento, esto es a altas frecuencias, el modelo de Maxwell cae exponencialmente, alejándose considerablemente del comportamiento manifestado por todas las muestras. Esta observación resulta muy lógica, ya que el modelo de Maxwell plantea un sistema de cadenas poliméricas de la misma longitud, en donde las interacciones intercadena e intracadena, que determinan de alguna manera la presencia de entrelazamientos, no son determinantes en el proceso de flujo. Por su parte en la zona terminal, las predicciones de este modelo resultan bastante adecuadas para representar la magnitud del módulo viscoso $G''(\omega)$, lo que se puede

corroborar con el análisis de las gráficas, observándose que los valores experimentales en todos los casos son muy similares a la curva predicha por el modelo de Maxwell para $G''(\omega)$. Sin embargo, a pesar de esto, aún en la zona terminal existen algunas diferencias en el caso del módulo de almacenamiento $G'(\omega)$, para valores muy superiores al tiempo de relajamiento. Las predicciones del modelo de Maxwell en cuanto a la magnitud de G' a bajas frecuencias son en la mayoría de los casos inferiores a los valores experimentales, lo que seguramente indica la contribución de las cadenas poliméricas al comportamiento reológico ya sean muy grandes o muy pequeñas. Por su parte, tal como ha sido descrito en la literatura, las cadenas mayores relajarán a tiempos mayores, siendo ésta posiblemente la causa de estas diferencias en cuanto a las magnitudes observadas y calculadas para G' . Sin embargo, para el caso específico de las muestras F-1703, F-1701X, estas diferencias son muy grandes, indicando la presencia de tiempos de relajamiento adicionales al tiempo de relajamiento principal, que determinen su comportamiento de flujo. Esta observación induce a probar otro modelo, como el de Wagner que asume la presencia de una serie de tiempos de relajamiento principales, los cuales en conjunto determinan el comportamiento viscoelástico de un material.

Materiales obtenidos mediante IF3

Los materiales obtenidos a partir de IF3 exhibieron un intervalo de peso molecular considerablemente amplio ($65.7 \times 10^3 < M_w < 667.2 \times 10^3$), y sus distribuciones de peso molecular son en la mayoría de los casos unimodales, exceptuando las muestras F-3703 y F-3703X, las cuales manifiestan una distribución de pesos moleculares bimodal. Los valores de índice de polidispersidad para estas muestras son relativamente grandes, con relación a los valores obtenidos generalmente para este parámetro con el proceso de polimerización aniónica ($1.17 < M_w/M_n < 1.41$). Esto posiblemente indica que el control sobre la polidispersidad al utilizar IF3 como iniciador de polimerización no es tan simple, lo que resta por corroborarse mediante estudios específicos con este iniciador.

Los resultados del modelamiento indican que tal como se observó para los materiales obtenidos a partir de IF1, la influencia en el comportamiento reológico provocada por la presencia del grupo funcional incluido por medio de una reacción de terminación con óxido de propileno, no es significativa, obteniéndose en todos los casos parámetros del modelo de Maxwell muy similares para las muestras post-funcionalizadas que para aquellas que no habían sido funcionalizadas.

Este grupo de muestras presentan diferencias fundamentales entre sí, por lo tanto, se considera conveniente ir analizando las predicciones del modelo de Maxwell para cada una de ellas. Para el caso de las muestras F-3602 y F-3602X (pag.170), se observa que las predicciones del modelo de Maxwell son muy acertadas, correspondiendo de manera muy cercana a lo manifestado experimentalmente. Esto puede deberse particularmente a que dichas muestras presentan un peso molecular relativamente pequeño, con respecto a las demás

muestras incluidas en este trabajo (65.7 y 68×10^3 g/gmol, respectivamente), correspondiendo a un tiempo de relajamiento pequeño (alrededor de 0.0016 s). Esto se corrobora con el análisis de las gráficas correspondientes a estas muestras en donde se distingue que es la zona viscoelástica terminal la que predomina en el intervalo de frecuencias analizado, y como se había mencionado anteriormente, es precisamente esta zona la que mejor predice el modelo de Maxwell. A pesar de esto, se pueden observar a frecuencias menores, pequeñas desviaciones con respecto a lo predicho por este modelo, inclusive observándose la presencia de ciertos puntos de inflexión en los datos experimentales de G' a bajas frecuencias, indicando una fuerte influencia de cadenas de mayor peso molecular en el comportamiento de flujo. Esto corrobora una desviación al comportamiento viscoelástico, debido a la polidispersidad de las muestras analizadas.

Un comportamiento opuesto al descrito anteriormente se manifiesta en las muestras F-3701 y F-3701X (pag.171), en donde las predicciones del modelo de Maxwell se alejan considerablemente de los valores determinados de forma experimental. Una característica importante de estas dos muestras, que las distingue de las demás, es su peso molecular relativamente alto (667.2 y 657.6×10^3 g/gmol, respectivamente), el cual puede ser responsable de los resultados. El hecho de que la longitud de las cadenas incluidas en estos sistemas sea mucho mayor, hace que el tiempo de relajamiento principal de dichas muestras sea muy grande (alrededor de 2.3 - 2.4 s), lo que se corrobora con el análisis de las curvas correspondientes a estas muestras, en donde es la zona de entrelazamientos la que predomina en el intervalo de frecuencias estudiado. Esto resulta en una pobre predicción al utilizar el modelo de Maxwell, lo que se manifiesta más claramente en la curva correspondiente a G'' .

Por su parte, las curvas maestras de las muestras F-3703 y F-3703X (pag.172) manifiestan predominantemente la zona viscoelástica terminal, dentro del intervalo de frecuencias analizado. De esta observación podría esperarse que las predicciones del modelo de Maxwell resulten muy cercanas a los valores experimentales. Comparando las predicciones obtenidas con este modelo con los datos experimentales, se observa que no es esto lo que sucede, y de hecho se manifiestan diferencias significativas en cuanto a los valores correspondientes al módulo de almacenamiento. Esto es, a pesar de que estas muestras presentan un comportamiento correspondiente a la zona terminal, la cual generalmente resulta adecuadamente descrita por el modelo de Maxwell, al menos a valores de tiempo cercanos al tiempo de relajamiento principal, las predicciones de este modelo se alejan considerablemente de los valores observados experimentalmente. Esto se explica en función del tipo de distribución de pesos moleculares manifestado en dichas muestras, es decir, en términos de la composición de dicha muestra. Del análisis de GPC se determinó que estas muestras presentaban una distribución bimodal, con una composición de alrededor del 86% de cadenas poliméricas de aproximadamente 120×10^3 g/gmol, y cerca de un 14% de cadenas poliméricas de 275×10^3 g/gmol aproximadamente. Las desviaciones presentes para estas muestras

al utilizar el modelo de Maxwell se relacionan directamente con la diferencia entre los procesos de relajamiento que manifestarán ambas cadenas características en estos sistemas. Específicamente para la zona terminal, estas diferencias resultan de la influencia que tiene sobre la reología de todo el sistema, la inclusión de cadenas de mayor peso molecular dentro de una matriz de cadenas de menor peso molecular. En este sentido, se esperaría que estos sistemas manifestaran tiempos de relajamiento adicionales al tiempo de relajamiento principal, por lo que resultan susceptibles a ser representadas por un modelo como el de Wagner.

Las muestras F-3801 y F-3801X (pag.173), manifiestan un comportamiento viscoelástico muy similar al observado para las muestras obtenidas mediante IF1; en particular, el valor del tiempo de relajamiento en estas muestras (alrededor de 0.082 s) es muy cercano al manifestado por las muestras obtenidas con IF1; el hecho de que este valor sea ligeramente menor se debe principalmente a que estas muestras presentan un peso molecular menor (225.1 y 207.8×10^3 g/gmol, respectivamente) al observado en las muestras obtenidas con IF1. En el análisis de las curvas de estas muestras se distinguen las zonas viscoelásticas terminal y de entrelazamientos; y al igual que antes, se observa que las predicciones obtenidas para el caso de la zona de entrelazamientos, específicamente para G'' , se alejan considerablemente de lo observado de manera experimental, mientras que para la zona terminal, las desviaciones principales se manifiestan a tiempos mayores, aunque para el caso de estas muestras en particular, estas desviaciones son relativamente pequeñas.

Polibutadieno B-701

Para el caso del polibutadieno B-701, su comportamiento viscoelástico, así como las predicciones realizadas al emplear el modelo de Maxwell, pueden ser analizados empleando las mismas premisas mencionadas anteriormente. A pesar de que el peso molecular de esta muestra es ligeramente menor que la mayoría de los materiales incluidos en este trabajo (182.1×10^3 g/gmol), en función de lo mencionado en la sección de caracterización reológica con respecto a las cantidades reológicas aquí determinadas, este sistema es considerablemente más entrelazado. Esto se corrobora con el análisis de las zonas de entrelazamientos y terminal, predominando la primera dentro del intervalo de frecuencias analizado, con un tiempo de relajamiento de alrededor de 0.76 s. Esto nuevamente es la razón por la cual la predicción del modelo de Maxwell para G'' a tiempos menores al tiempo de relajamiento sea muy distante de lo observado experimentalmente. En este caso, las desviaciones comúnmente observadas en G' a bajas frecuencias no son considerables, lo que permite suponer que debido a que la mayoría de las cadenas poliméricas dentro de este sistema tienen una longitud semejante ($M_w/M_n=1.131$), no existirá gran contribución en la zona terminal por la presencia de cadenas poliméricas de mayor longitud.

Las mejores predicciones alcanzadas con el modelo de Maxwell se muestran en la figura 3.2.A-1

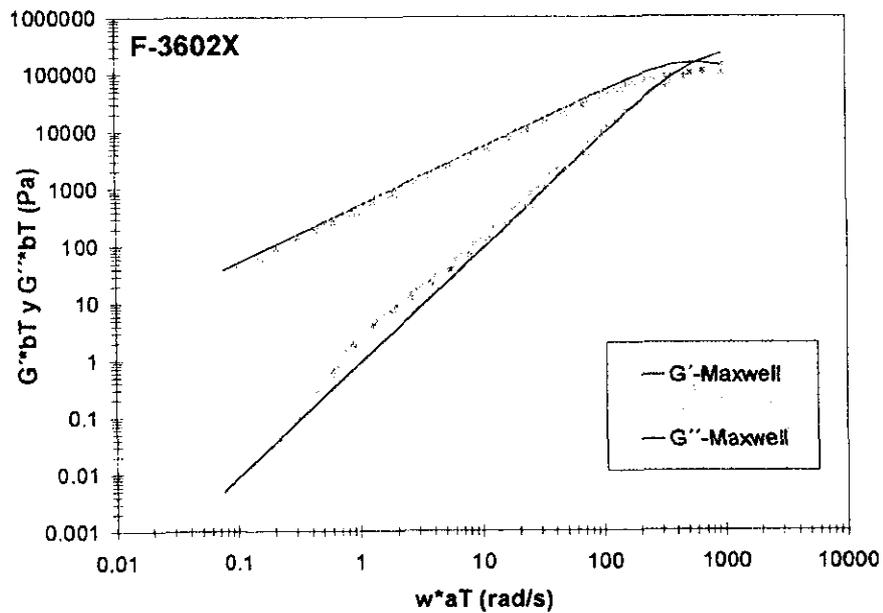
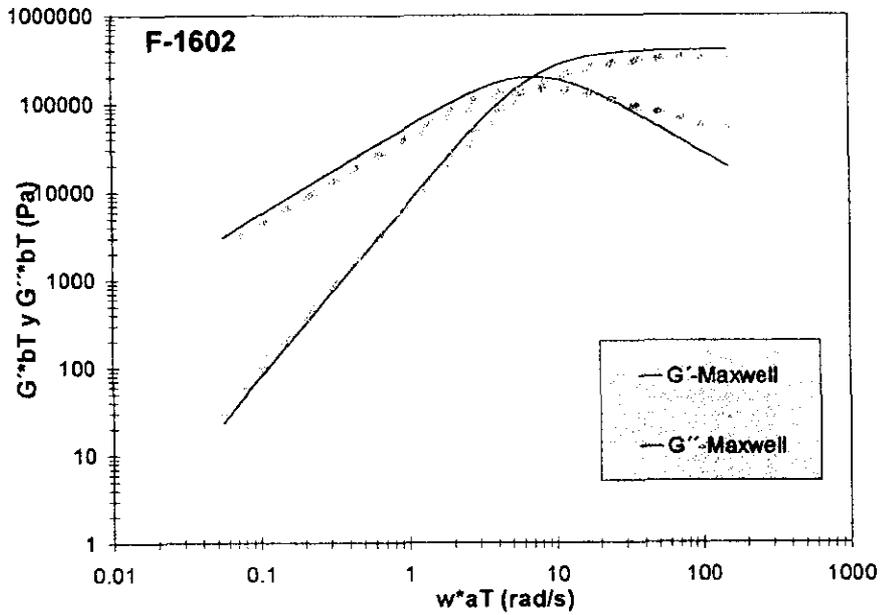


Figura 3.2.A-1 Predicciones del modelo de Maxwell. Para los materiales obtenidos a partir de IF1 se muestra la predicción para F-1602, mientras que de los materiales obtenidos con IF3 se muestra la predicción para F-3602X.

B. MODELO DE REPTACIÓN DE DOI-EDWARDS

El estudio de moléculas poliméricas lineales y flexibles promovió el surgimiento de algunas teorías que tenían como objetivo el correlacionar las propiedades macroscópicas de estos sistemas poliméricos con sus características moleculares. A pesar de que estas cuestiones habían quedado prácticamente establecidas para sistemas en donde la concentración de polímero era pequeña, el comportamiento de sistemas concentrados se alejaba considerablemente de las predicciones realizadas por las teorías existentes al momento. Doi y Edwards en 1978⁽²⁷⁾ proponen un modelo viscoelástico que trata de representar el comportamiento reológico de sistemas poliméricos concentrados o en estado fundido, en función del mecanismo de desplazamiento de cadenas propuesto inicialmente por de Gennes, denominado reptación, el cual fue descrito en la sección de Marco Teórico.

La propuesta original de Doi-Edwards sostiene que es el mecanismo de reptación el que describe los desplazamientos de cadenas poliméricas, por lo que es el responsable del comportamiento viscoelástico de un sistema polimérico entrelazado. Además, como ha sido mencionado anteriormente, fundamenta el análisis del comportamiento viscoelástico en proponer que las cadenas poliméricas del sistema en estudio poseen la misma longitud, esto es, considera sistemas poliméricos monodispersos. De acuerdo a las premisas incluidas en la forma original de este modelo, ha resultado capaz de describir un gran número de sistemas poliméricos, resultando especialmente efectivo en la descripción y análisis reológico de elastómeros. Los estudios reológicos realizados con este tipo de materiales comúnmente incluyen el modelamiento de su comportamiento viscoelástico utilizando el modelo de Doi-Edwards en su forma original. Sin embargo, existen algunos materiales que a pesar de estar constituidos por sistemas de cadenas lineales y flexibles y que manifiestan propiedades reológicas características de sistemas entrelazados, no pueden ser descritos exitosamente por este modelo, debido a características específicas como que su distribución de pesos moleculares implique un índice de polidispersidad mayor que uno. Con el paso de los años, estas observaciones han dado lugar al surgimiento de nuevas teorías sobre la existencia de mecanismos de desplazamiento de cadenas adicionales al de reptación, los cuales son originados por características específicas del sistema en estudio. De aquí, es muy común, por ejemplo, encontrar modelamientos de sistemas poliméricos polidispersos, utilizando el modelo de Doi-Edwards con la modificación conocida como eliminación o desvanecimiento de impedimentos topológicos (constraint release)⁽¹⁴⁾, capaz de describir las propiedades de flujo de cadenas poliméricas de gran longitud inmersas en una matriz de cadenas de menor peso molecular. La mayoría de las modificaciones realizadas a la presentación original del modelo de Doi-Edwards se basan en la evaluación de las interacciones entre la cadena polimérica y su medio entrelazado, explicando dichas modificaciones en función de las características inherentes a un sistema de cadenas poliméricas real,

es decir, en función de propiedades específicas como la polidispersidad y la arquitectura de cadena presente en un sistema determinado.

La distribución espacial de una red entrelazada de cadenas poliméricas se modifica al imponerse ciertas deformaciones o esfuerzos al sistema, como los que se imponen al material en una prueba reológica común, provocando de esta forma que las cadenas individuales se difundan con el fin de relajar el esfuerzo impuesto.

La escala de tiempo asociada con la dinámica molecular del sistema depende de la magnitud de los desplazamientos de las cadenas individuales, de tal forma que la difusión de estas cadenas está determinada por una longitud característica, denominada d . Esta longitud característica representa en el modelo de Doi-Edwards el diámetro de la región tubular a lo largo de la cual se lleva a cabo la difusión de las cadenas poliméricas. De esta forma, para desplazamientos mayores que d la dinámica recae en el proceso de reptación mientras que para movimientos menores que d , la respuesta de los segmentos moleculares no se encuentra restringida por las fronteras del tubo y cada segmento de cadena se comportará como una cadena libre de tipo Rouse sin entrelazamientos. Este comportamiento se considera que ocurre también cuando el peso molecular del polímero es menor que el correspondiente al valor crítico en donde se empiezan a manifestar los entrelazamientos de cadena.

Basándose en estas premisas, es posible definir un tiempo característico τ_e , como ha sido mencionado anteriormente, tal que para escalas de tiempo menores a este valor la dinámica pueda ser descrita por un modelo como el de Rouse, con las siguientes expresiones para los módulos dinámicos^(30,40):

$$G'(\omega) = G''(\omega) = G_N^0 \left(\frac{\pi}{2} \omega \tau_e \right)^{1/2}$$

$$\omega \tau_e > 1$$

Para escalas de tiempo mayores que τ_e , la dinámica molecular estará determinada por la presencia de entrelazamientos moleculares y por lo tanto, modelos como el de Rouse no aportarán predicciones certeras. La reptación y los procesos de relajamiento de esfuerzo se manifiestan en esta escala de tiempo, por lo que la dinámica de los sistemas para escalas de tiempo mayores a τ_e , estarán caracterizadas por el proceso de desentrelazamiento de la región tubular. Las expresiones correspondientes a los módulos dinámicos se expresan entonces de la siguiente forma^(30,40):

$$G'(\omega) = G_N^0 \sum_{p, \text{impar}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \frac{\left(\frac{\omega \tau_d}{p^2} \right)^2}{1 + \left(\frac{\omega \tau_d}{p^2} \right)^2}$$

$$\omega \tau_e < 1$$

$$G''(\omega) = G_N^0 \sum_{p, \text{impar}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \frac{\left(\frac{\omega \tau_d}{p^2}\right)}{1 + \left(\frac{\omega \tau_d}{p^2}\right)^2}$$

$$\omega \tau_e < 1$$

El tiempo característico τ_d (tiempo de desentrelazamiento) es el mayor tiempo de relajamiento e indica la escala de tiempo del proceso de reptación. De esta manera este tiempo de relajamiento será el tiempo de relajamiento principal del sistema y gobernará la dinámica del sistema polimérico a lo largo de la región de bajas frecuencias, es decir, desde la zona viscoelástica terminal hasta la zona de entrelazamientos.

En este trabajo, se utilizó el modelo de Doi-Edwards, para tratar de obtener mayor conocimiento acerca de las características moleculares de los sistemas en cuestión. Concretamente se investigó si el mecanismo de reptación, por si solo, pudiese representar adecuadamente el comportamiento viscoelástico de los materiales aquí analizados. Los parámetros obtenidos en el modelamiento de los sistemas estudiados, se presentan en la tabla 3.2.B-1. Las curvas para cada material obtenidas empleando los parámetros indicados en esta tabla se presentan en el apéndice 2 del presente trabajo.

Tabla 3.2.B-1 Parámetros del modelo de Doi-Edwards, para los materiales incluidos en el presente trabajo.

POLIMERO	G_N^0 (MPa)	τ_d (s)	τ_e (s)
F-1602	0.4	0.14	0.000005
F-1602X	0.4	0.145	0.000006
F-1703	0.42	0.18	0.0000017
F-1701X	0.42	0.23	0.000005
F-1801	0.42	0.13	0.000003
F-1801X	0.42	0.127	0.000003
F-3602	0.3	0.0017	1E-10
F-3602X	0.3	0.0019	1E-10
F-3701	0.2	2.398	0.000075
F-3701X	0.2	2.303	0.00025
F-3703	0.33	0.011	1E-17
F-3703X	0.33	0.014	7.5E-6
F-3801	0.33	0.084	0.0000095
F-3801X	0.33	0.083	0.000075
Polibutadieno B-701	1.05	0.768	0.0001

De la comparación de los valores presentados en esta tabla con aquellos presentados en la Tabla 3.2.A-1, se puede distinguir que la magnitud del tiempo de desentrelazamiento τ_d , resulta muy cercano al tiempo de relajamiento principal obtenido en el modelo de Maxwell. Esta semejanza puede indicar que los sistemas analizados manifiestan un comportamiento viscoelástico fuertemente dependiente de la magnitud de τ_d , lo que corrobora la naturaleza entrelazada de estos sistemas. Las gráficas obtenidas mediante este modelo pueden ser analizadas en función del tipo de iniciador empleado en su síntesis.

Materiales obtenidos mediante IF1

Inicialmente, de acuerdo con los valores presentados en la tabla anterior, se muestra nuevamente que la influencia sobre la respuesta reológica, debido a la presencia del grupo funcional incluido por medio de una reacción de terminación con óxido de propileno, no es determinante. Su influencia no se encuentra bien establecida, observándose casos en los cuales los valores de los tiempos de relajamiento característicos en este modelo, resultan mayores para el caso de muestras funcionalizadas, con respecto a los valores obtenidos para muestras no funcionalizadas. Sin embargo, existen otras situaciones en donde el resultado obtenido es precisamente el opuesto. Esto simplemente puede ser interpretado sugiriendo que las diferencias en cuanto al comportamiento reológico de estas muestras, son dependientes principalmente de otros factores característicos de los sistemas poliméricos, como la distribución de pesos moleculares y la arquitectura de cadena, y que la influencia del grupo funcional incluido al adicionar óxido de propileno no es significativa. Posiblemente, el tamaño de este grupo no difiere considerablemente de las dimensiones de las moléculas que constituyen la cadena polimérica principal, por lo que la presencia de este grupo realmente no constituye un impedimento topológico adicional, o completamente distinto en magnitud, al que enfrenta una cadena sin funcionalizar. De esta manera la reptación de una cadena sin funcionalizar no difiere considerablemente de una cadena funcionalizada con este grupo; los valores de los tiempos de relajamiento para los sistemas F-1602 y F-1602X además de los sistemas F-1801 y F-1801X resultan muy similares, presentándose una diferencia importante entre los sistemas F-1703 y F-1701X; lo que puede ser interpretado otra vez en función de la diferencia en cuanto al peso molecular de dichas muestras. Sin embargo, la diferencia para los valores de tiempo de desentrelazamiento de estas muestras (0.18 y 0.23 s, respectivamente) es considerablemente menor a la observada al utilizar el modelo de Maxwell, lo que corrobora que las diferencias en cuanto al proceso de relajación de esfuerzos de estas muestras no es tan marcada.

Por otra parte, del análisis de las gráficas correspondientes a estos materiales, se puede observar que las predicciones obtenidas mediante este modelo describen la zona viscoelástica terminal, de manera muy similar a las obtenidas mediante el modelo de Maxwell. Sin embargo, la predicción de este modelo en la zona de entrelazamientos de cadena es excelente, mejorando para

todas las muestras la predicción realizada mediante el modelo de Maxwell. Esta observación indica que el mecanismo de reptación es seguramente el mecanismo de desplazamientos de cadena predominante, por lo que los sistemas analizados presentan interacciones intercadena e intracadena que determinan la presencia de entrelazamientos o de impedimentos topológicos que resultan determinantes en el proceso de flujo, y por lo tanto, en el comportamiento reológico de estos materiales. Las predicciones de este modelo en la zona terminal resultan bastante similares a los datos obtenidos de manera experimental para el módulo viscoso, $G''(\omega)$; sin embargo, para el caso del módulo de almacenamiento, $G'(\omega)$, nuevamente se manifiestan algunas diferencias con respecto a los valores experimentales, principalmente para valores muy por encima del tiempo de relajamiento principal τ_d ; lo que nuevamente se interpreta en función de la contribución de las cadenas poliméricas con longitudes de cadena mayores. Sin embargo, para el caso específico de las muestras F-1703, F-1701X, estas diferencias siguen siendo muy grandes, lo que corrobora la suposición de la existencia de tiempos de relajamiento adicionales al tiempo de relajamiento principal.

Materiales obtenidos mediante IF3

Analizando las gráficas correspondientes a las predicciones de este modelo en cuanto al comportamiento reológico de estos sistemas, se puede distinguir que para el caso de las muestras F-3602 y F-3602X (pag.170), las predicciones obtenidas con este modelo resultan prácticamente indistinguibles de las obtenidas mediante el modelo de Maxwell; lo que en realidad resulta lógico en el sentido de que la predicción de la zona viscoelástica terminal para ambos modelos no presenta diferencias significativas, siendo esta zona, tal como puede observarse, la zona predominante en estos materiales. De esta manera, el modelo de Doi-Edwards, al igual que el de Maxwell, no resulta capaz de representar la influencia de las cadenas mayores, observada en dichas muestras principalmente en la curva de G' .

Sin embargo, a diferencia del modelo de Maxwell, las predicciones realizadas para las muestras F-3701 y F-3701X (pag.171) utilizando el modelo de reptación, son más cercanas al comportamiento experimental. Debido al peso molecular tan grande de estas muestras, la zona viscoelástica de entrelazamientos es la predominante en el intervalo de frecuencias estudiado, por lo que la predicción obtenida por el modelo de Doi-Edwards es adecuada. Se pueden distinguir ciertas diferencias con respecto a los valores experimentales, lo que puede indicar la presencia de mecanismos de desplazamiento adicionales al de reptación simple. Estos mecanismos surgen de las características inherentes a la polidispersidad de dichas muestras, provocando que como las cadenas dentro de estos sistemas se diferencien en su longitud, relajen a diferentes tiempos, lo que provocaría que la zona tubular dentro de la cual las cadenas se desplazan idealmente se vea afectada, cambiando su forma y dirección (tube renewal)⁽¹²⁾ y posiblemente afectando la difusión de las cadenas poliméricas mediante la

desaparición de algunos impedimentos topológicos, provocando que las moléculas de menor tamaño sean las únicas que se desplacen puramente por reptación (constraint release)⁽¹⁴⁾.

Por su parte las predicciones obtenidas por este modelo para las muestras F-3703 y F-3703X (pag.172), al igual que con el modelo de Maxwell, se alejan considerablemente del comportamiento experimental. Esto de cierta manera corrobora la hipótesis de la presencia de tiempos de relajamiento adicionales al tiempo de relajamiento principal, lo que propone la utilización de otro modelo para la representación de su comportamiento viscoelástico.

Como se mencionó anteriormente, el comportamiento viscoelástico de las muestras F-3801 y F-3801X (pag.173) se asemeja considerablemente al observado en las muestras obtenidas con IF1; y al igual que en estas muestras, la representación de su comportamiento viscoelástico por medio del modelo de Doi-Edwards, mejora sustancialmente sobre todo en la zona de entrelazamientos de cadena, haciéndose prácticamente indistinguible de los valores experimentales. Esto es otra vez reflejo de que el mecanismo de desplazamiento de cadenas por reptación es el proceso de difusión predominante en estos sistemas.

Polibutadieno B-701

La densidad de entrelazamientos presente en el sistema polimérico del polibutadieno obtenido a partir de un compuesto alquil litiado, resultó superior a la correspondiente a los materiales obtenidos mediante iniciadores funcionalizados, de acuerdo con lo obtenido en la sección de caracterización reológica. Esto, provoca que el comportamiento viscoelástico de este material manifieste una zona viscoelástica de entrelazamientos predominante dentro del intervalo de frecuencias analizado. Debido a esto, la inclusión del modelo de Doi-Edwards para modelar el comportamiento del polibutadieno resultó en realidad necesaria. Las predicciones de este modelo en cuanto a lo que respecta a la zona terminal, resultan tan buenas como las obtenidas mediante el modelo de Maxwell, lo que como se ha mencionado puede ser el reflejo del valor tan bajo del índice de polidispersidad que la muestra presenta. Por otra parte las predicciones correspondientes a la zona viscoelástica de entrelazamientos, tal como se observa en la gráfica de la página 174, son considerablemente más acertadas a las obtenidas mediante el modelo de Maxwell. En realidad, las diferencias entre lo observado experimentalmente y lo predicho por este modelo son tan pequeñas que se puede asumir que el mecanismo de reptación domina casi por completo la dinámica de este sistema, esto es, el tiempo de relajamiento principal de este sistema es τ_d , haciendo que la importancia de mecanismos de desplazamientos adicionales, sea casi insignificante.

Una cantidad que puede reflejar de alguna forma la validez de considerar el mecanismo de reptación puro es, tal como se mencionó en la sección de caracterización reológica, la densidad de entrelazamientos M/M_e , cuya magnitud refleja la cantidad de entrelazamientos a los que puede estar sujeta una cadena

polimérica presente en un determinado sistema. Sin embargo, la propuesta original del modelo de Doi-Edwards⁽²⁷⁾ propone que la validez del mecanismo de reptación puro se analice en función de la efectividad que tengan los entrelazamientos para actuar como impedimentos topológicos. Para que la reptación pueda predominar, la cadena primitiva inmersa en la región tubular debe de manifestar un gran número de desplazamientos. El número de desplazamientos de la cadena primitiva según la propuesta de Doi-Edwards se puede aproximar de la siguiente forma

$$Z = \frac{5}{4} \frac{M}{M_e}$$

Los resultados obtenidos para los materiales analizados en este trabajo se presentan en la tabla 3.2.B-2.

Tabla 3.2.B-2 Valores obtenidos para el número de desplazamientos de la cadena primitiva, Z, para todos los materiales incluidos en el presente trabajo.

Polímero	Z
Polibutadieno B-701	84.40
F-1602	55.24
F-1602X	55.08
F-1703	57.83
F-1701X	63.67
F-1801	52.12
F-1801X	53.18
F-3602	11.51
F-3602X	11.99
F-3701	68.05
F-3701X	69.34
F-3703	19.02
F-3703X	20.39
F-3801	40.31
F-3801X	39.99

Los casos en donde Z es grande ($Z > 25$), hablan de que en estos sistemas la presencia de entrelazamientos es considerable, y la aplicación del modelo de reptación puede resultar factible. Para los casos en donde Z es pequeño, es decir para las muestras F-3602, F-3602X, F-3703 y F-3703X, debido a las características estructurales de dichas muestras, o a la presencia de anomalías en la distribución de pesos moleculares, el modelo de reptación resultará insuficiente para describir su comportamiento, y su predicción será semejante a la obtenida con el modelo de Maxwell.

Como se ha podido observar hasta el momento, el tiempo de desentrelazamiento, τ_d , característico de este modelo, resulta ser el tiempo de relajamiento principal del sistema y gobierna la dinámica de los sistemas analizados dentro de las regiones viscoelásticas terminal y de entrelazamientos, es decir, desde la región de bajas frecuencias, hasta el final de la región de meseta, en donde comenzarían nuevamente a crecer ambos módulos, iniciándose la región de transición. Cabe mencionar que el tiempo de relajamiento τ_d difiere del valor obtenido mediante el modelo de Maxwell, es decir, se aleja del tiempo de relajamiento obtenido a partir de la frecuencia de cruce de ambos módulos. La influencia sobre el comportamiento viscoelástico de τ_d se corrobora analizando las figuras 3.2.B-1 y 3.2.B-2 en donde se muestran las variaciones de los módulos dinámicos normalizados mediante G_N^0 , para diferentes tipos de sistemas analizados en este trabajo, como una función de $\omega\tau_d$. Se puede observar que dentro de la región de bajas frecuencias las predicciones para los tres tipos de sistemas caen dentro de una curva, independientemente de las diferencias en cuanto a estructura molecular que estas manifiesten en relación al tipo de iniciador de polimerización utilizado. Este comportamiento es una clara evidencia de que las propiedades reológicas de estos sistemas se encuentran completamente gobernados por el valor de τ_d .

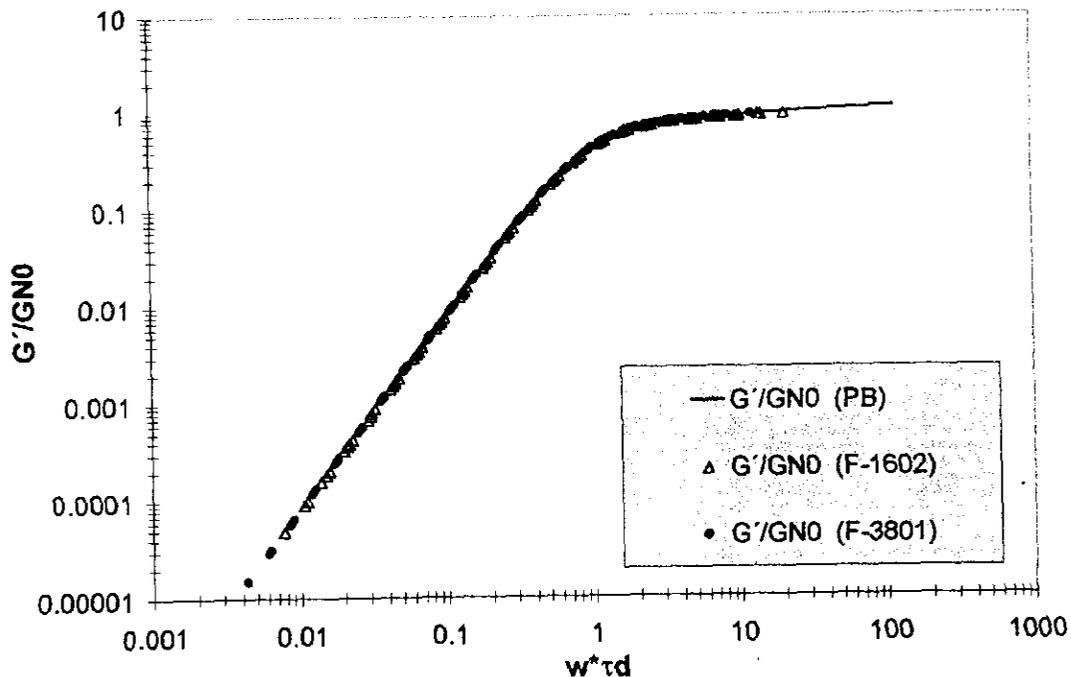


Figura 3.2.B-1 Módulo elástico normalizado en función de la frecuencia reducida $\omega\tau_d$. Resultados obtenidos para las muestras F-1602, F-3801 y Polibutadieno.

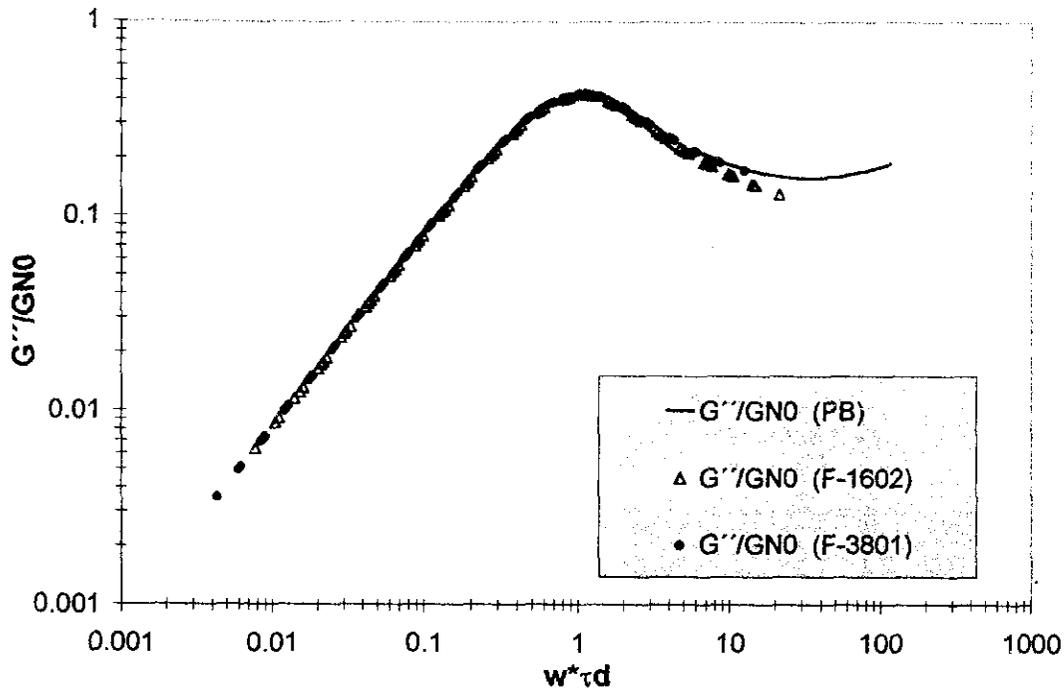


Figura 3.2.B-2 Módulo viscoso normalizado en función de la frecuencia reducida $\omega \tau_d$. Resultados obtenidos para las muestras F-1602, F-3801 y Polibutadieno.

Cabe resaltar, que de acuerdo al comportamiento observado en estas gráficas, con la determinación del tiempo de relajamiento τ_d resulta factible predecir prácticamente la variación completa de los módulos dinámicos con respecto a la frecuencia para cualquier sistema representado acertadamente por el modelo de Doi-Edwards en su forma original. Sin embargo, en la figura 3.2.B-2 se puede distinguir que para el caso del módulo viscoso, la correlación con la frecuencia normalizada $\omega \tau_d$ presenta variaciones en la región de altas frecuencias, en donde la inclusión del tiempo de relajamiento τ_e , puede resultar necesario para describir la reología de estos sistemas.

Por otra parte la región en donde la influencia de los entrelazamientos moleculares gradualmente disminuye a altas frecuencias, y la dinámica de los sistemas analizados comienza a ser gobernada por el tiempo τ_e , puede ser determinada mediante un análisis muy similar. Al igual que en el caso anterior, las funciones reológicas normalizadas se representan gráficamente como función de una frecuencia normalizada, en este caso, $\omega \tau_e$, esperando localizar aquella zona viscoelástica en donde las curvas se sobrepongan, indicando la zona en donde el comportamiento de estos materiales pueda ser descrito como sistemas de cadenas libres, esto es, con modelos reológicos tan simples como el de Rouse. En esta zona viscoelástica se esperaría que los valores de los módulos dinámicos variaran con $(\omega \tau_e)^{1/2}$. Este análisis se representa en las figuras 3.2.B-3 y 3.2.B-4.

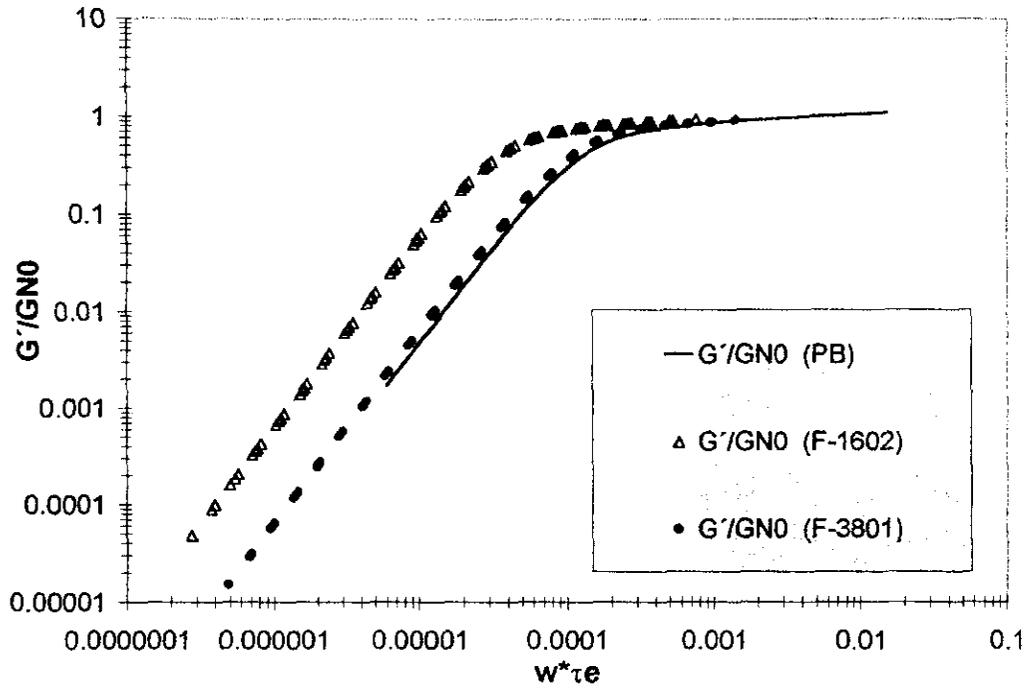


Figura 3.2.B-3 Módulo elástico normalizado en función de la frecuencia reducida $\omega\tau_e$. Resultados obtenidos para las muestras F-1602, F-3801 y Polibutadieno.

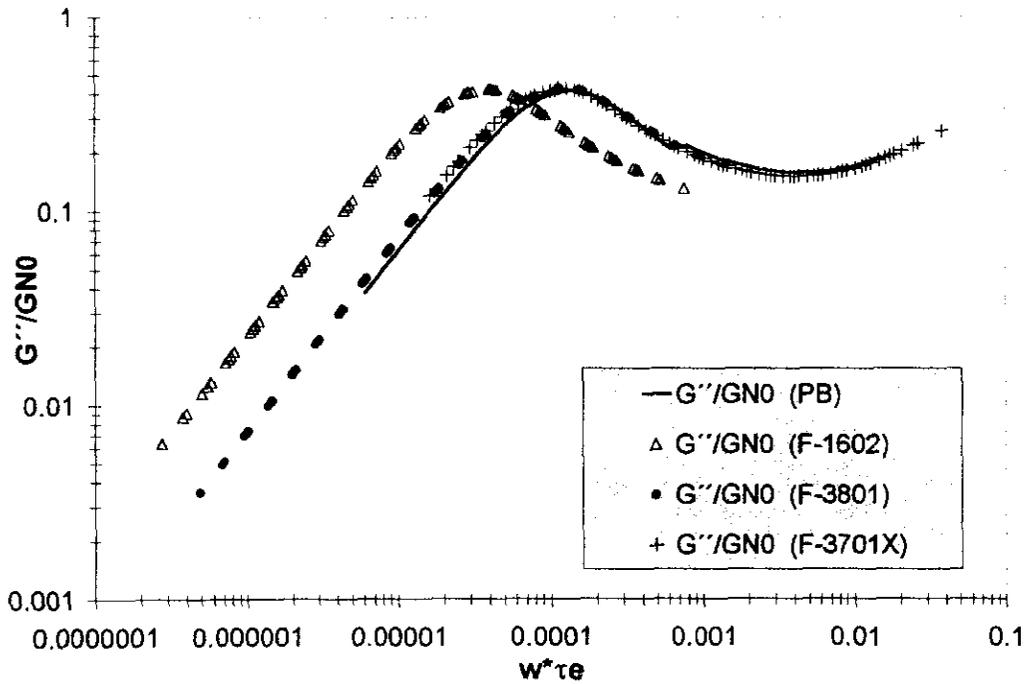


Figura 3.2.B-4 Módulo viscoso normalizado en función de la frecuencia reducida $\omega\tau_e$. Resultados obtenidos para las muestras F-1602, F-3801 y Polibutadieno.

Analizando estas gráficas se observa que realmente no se identifica de manera clara, dentro del intervalo de frecuencias analizado, la región en donde la presencia de los entrelazamientos pierde importancia. Esto se corroboró, incluyendo en este análisis, los resultados obtenidos para la muestra F-3701X, tal como se observa en la figura 3.2.B-4. Esta muestra, al presentar un peso molecular muy alto, manifestaba un tiempo de relajamiento superior a todas las muestras del presente estudio, por lo que era factible esperar, en función de que es la muestra que presenta un mayor valor para τ_e , que se pudiera distinguir posiblemente la zona viscoelástica en donde el mecanismo de reptación pierde importancia. De esta misma figura, se puede ver que esto no es lo que sucede, por lo que se puede asumir que los sistemas analizados desde este punto de vista, son sistemas cuyo comportamiento viscoelástico prácticamente recae en la magnitud de un solo valor de tiempo de relajamiento, τ_d . Así, se concluye que el mecanismo de desplazamiento de cadenas por reptación es el mecanismo predominante, corroborando de esta manera la utilización de este modelo en el presente estudio. Las diferencias observadas en cuanto al comportamiento viscoelástico de los materiales incluidos, se deberán en su caso a procesos de desplazamiento de cadenas adicionales al de reptación, y posiblemente a los valores de polidispersidad de algunas muestras.

Cabe mencionar que los sistemas sobre los cuales recae este análisis (Polibutadieno B-701, F-1602 y F-3801), fueron seleccionados en función de que su comportamiento viscoelástico había sido predicho acertadamente mediante el modelo de Doi-Edwards. No sucederá lo mismo en el análisis de sistemas que se alejen considerablemente de esta representación, incluyendo algunos mecanismos adicionales de desplazamiento de cadenas, posiblemente provocados por la polidispersidad de las muestras, o por la presencia de tiempos de relajamiento adicionales dentro de la zona de flujo. Este podría ser el caso posiblemente de las muestras F-1703, F-1701X, F-3703 y F-3703X, cuyo comportamiento posiblemente deba ser representado mediante un modelo que incluya un espectro más amplio de tiempos de relajamiento, caso específico del modelo de Wagner.

C. MODELO DE WAGNER

Como ha sido mencionado en secciones anteriores, la inclusión del modelo de Wagner en el presente estudio se justifica porque el comportamiento viscoelástico de algunas muestras no ha podido ser descrito con alguno de los modelos descritos anteriormente. Este modelo postula que una muestra polimérica realiza el proceso de relajación de esfuerzos por medio de una serie discreta de tiempos de relajamiento, en la cual el tiempo de relajamiento del modelo de Maxwell determina la escala principal de tiempo en que este proceso se lleva a cabo. Como se mencionó en la sección del marco teórico, las expresiones de los módulos dinámicos correspondientes a este modelo se representan mediante las siguientes expresiones⁽³²⁾:

$$G'(\omega) = \sum_i a_i \tau_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_i a_i \tau_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$$

en donde a cada tiempo de relajamiento se le atribuye una fuerza de relajamiento $g_i = a_i \tau_i$, donde los coeficientes, a_i , son obtenidos por ajuste de estas expresiones a los datos determinados experimentalmente.

De acuerdo con las características particulares de cada muestra, se seleccionó un espectro discreto de tiempos de relajamiento con espaciado decimal, incluyéndose además en algunos casos un tiempo de relajamiento principal, que en algunos casos difiere del determinado mediante el modelo de Maxwell. Esta selección en todos los casos condujo a la obtención de funciones materiales prácticamente monótonas, en las cuales resulta difícil identificar las contribuciones de cada término de la serie de módulos o fuerzas de relajamiento empleadas.

Los materiales seleccionados para ser modelados mediante la aproximación de Wagner se presentaron en la tabla 3.2-1. Las predicciones obtenidas para todas las muestras analizadas con este modelo se localizan en el apéndice 3 del presente trabajo. Las muestras F-1703 y F-1701X, se seleccionaron considerando que su comportamiento viscoelástico no pudo ser descrito exitosamente mediante el modelo de Maxwell, lo que supuso la presencia de tiempos de relajamiento adicionales al tiempo de relajamiento principal. Esto se corrobora con la observación de que a pesar de que al utilizar el modelo de Doi-Edwards se logró describir exitosamente la zona de entrelazamientos. Sin embargo, la zona terminal de la curva correspondiente a G' , no pudo ser descrita correctamente, lo que llevó a considerar la posibilidad de utilizar tiempos de relajamiento adicionales al tiempo de relajamiento principal. Los parámetros incluidos en el modelamiento de estas muestras se presentan a continuación en la tabla 3.2.C-1.

Tabla 3.2.C-1 Parámetros del modelo de Wagner utilizados para describir el comportamiento de las muestras F-1703 y F-1701X

Muestra : F-1703

i	τ_i	$a_i(\text{Pa/s})$	$a_i\tau_i(\text{Pa})$
1	10	10	100
2	1	10000	10000
3	0.18	1.6E+06	288000
4	.01	7E+06	70000

Muestra : F-1701X

i	τ_i	$a_i(\text{Pa/s})$	$a_i\tau_i(\text{Pa})$
1	10	50	500
2	1	10000	10000
3	0.23	1.4E+06	322000
4	.01	9E+06	90000

Analizando las figuras correspondientes a estas predicciones (pag.175), la inclusión de cuatro tiempos de relajamiento en el modelo de Wagner permitió describir adecuadamente el comportamiento viscoelástico de estas muestras. Sin embargo, tal y como se mencionó en el marco teórico, este modelo incluye algunos valores de tiempo y de fuerzas de relajamiento que resultan difíciles de ser interpretadas físicamente, debido a que la selección de los valores de los tiempos de relajamiento τ_i es arbitraria. A pesar de esto, se puede observar que existe un mayor número de tiempos de relajamiento adicionales al tiempo principal, los cuales permiten describir exitosamente la zona terminal. El hecho de que aparezca un mayor número de tiempos de relajamiento mayores al tiempo principal, indica que la contribución de moléculas de mayor longitud (mayor peso molecular) tiene mayor influencia en el comportamiento reológico de estas muestras, dentro del intervalo de frecuencias correspondiente a la zona terminal. Por su parte, para representar exitosamente la zona de entrelazamientos en estas muestras se tuvo que incluir un cuarto tiempo de relajamiento, que se traducen en mayores valores de los módulos dinámicos a altas frecuencias, particularmente en la magnitud de G'' .

Por otra parte, las muestras F-3701 y F-3701X fueron seleccionadas debido a que, por su alto peso molecular, el modelo de Maxwell fue incapaz de representar su comportamiento viscoelástico, principalmente en la zona de entrelazamientos, debido al tiempo de relajamiento tan alto que presentan. Además, la representación del modelo de Doi-Edwards, a pesar de ser considerablemente mejor que la obtenida con el modelo de Maxwell, presenta algunas diferencias en cuanto a la tendencia de la curva de G'' a altas frecuencias, lo que pudo suponer un espectro más amplio de tiempos de relajamiento, posiblemente debido a los valores relativamente altos de polidispersidad de estas muestras, que inducen a

considerar el desplazamiento de cadenas por otros mecanismos adicionales al de reptación. Los parámetros incluidos en el modelamiento de estas muestras se presentan en la tabla 3.2.C-2.

Tabla 3.2.C-2 Parámetros del modelo de Wagner utilizados para describir el comportamiento de las muestras F-3701 y F-3701X

Muestra : F-3701

i	τ_i	$a_i(\text{Pa/s})$	$a_i\tau_i(\text{Pa})$
1	10	1000	10000
2	2.398	45000	107910
3	1	48000	48000
4	0.1	3.8E+05	38000
5	0.01	2E+06	20000

Muestra : F-3701X

i	τ_i	$a_i(\text{Pa/s})$	$a_i\tau_i(\text{Pa})$
1	10	500	5000
2	2.303	45000	103635
3	1	70000	70000
4	0.1	5E+05	50000
5	0.01	4.6E+06	46000

Nuevamente, analizando las curvas correspondientes a las predicciones de este modelo para estas muestras (pag.176), la inclusión de cinco tiempos de relajamiento permite describir adecuadamente el comportamiento viscoelástico de dichas muestras. Se observa sin embargo, que las curvas obtenidas no resultan tan monótonas, lo que puede indicar posiblemente una mala superposición tiempo-temperatura para estas muestras. Estas irregularidades se pueden eliminar seleccionando un espaciamiento menor de los tiempos de relajamiento. Sin embargo, se puede observar que en este caso existe un mayor número de tiempos de relajamiento inferiores al tiempo principal, debido a que la zona viscoelástica predominante es en este caso la de entrelazamientos. Por medio de las fuerzas de relajamiento correspondientes a los tiempos 3,4 y 5 de alguna forma se puede analizar la magnitud de la fuerza necesaria para ir eliminando los impedimentos topológicos creados por los entrelazamientos.

Por otra parte, las muestras F-3703 y F-3703X fueron seleccionadas en función de que ninguno de los modelos mencionados anteriormente permitió representar su comportamiento viscoelástico de manera exitosa. Se sugirió que el comportamiento viscoelástico de estas muestras podía ser descrito de acuerdo al componente principal, en este caso, las moléculas de menor peso molecular. Esto en realidad se corrobora en función de que la zona viscoelástica predominante dentro del intervalo de frecuencias analizado es la zona terminal o de flujo. Por otra

parte, la contribución de las cadenas de mayor peso molecular modifica el relajamiento del esfuerzo por contribuciones adicionales a τ_d , lo que provoca que se manifiesten tiempos de relajamiento adicionales, mayores al tiempo principal. Los parámetros incluidos en el modelamiento de estas muestras se presentan en la tabla 3.2.C-3.

Tabla 3.2.C-3 Parámetros del modelo de Wagner utilizados para describir el comportamiento de las muestras F-3703 y F-3703X

Muestra : F-3703

i	τ_i	$a_i(\text{Pa/s})$	$a_i\tau_i(\text{Pa})$
1	100	0.0001	0.01
2	10	0.005	0.05
3	1	180	180
4	0.1	150000	15000
5	0.01	2.7E+07	2.7E+05

Muestra : F-3703X

i	τ_i	$a_i(\text{Pa/s})$	$a_i\tau_i(\text{Pa})$
1	100	0.0001	0.01
2	10	0.001	0.01
3	1	40	40
4	0.1	150000	15000
5	0.01	2.7E+07	2.7E+05

Las predicciones que se obtuvieron para estas muestras corroboran el hecho de que la inclusión de cinco tiempos de relajamiento dentro del modelo de Wagner, permite describir el comportamiento de estas muestras. Al igual que en el caso anterior, la monotonía de las curvas obtenidas mediante el modelo de Wagner, puede ser mejorada seleccionando un menor espaciamiento de la serie de tiempos de relajamiento. En este caso la influencia de la polidispersidad de las muestras, representada por la distribución bimodal, hace que los tiempos de relajamiento incluidos en el modelamiento de estas muestras sean siempre superiores al valor determinado para el tiempo de relajamiento principal, cercano a 0.01 s. Esto obligó a elegir simplemente un espectro de tiempos de relajamiento con espaciamiento decimal, utilizando como límite inferior el valor de 0.01 s. Cabe mencionar que las fuerzas de relajamiento van disminuyendo drásticamente con el aumento de la magnitud de los tiempos de relajamiento utilizados, lo que refleja de alguna manera la naturaleza polidispersa de las muestras.

Con fines de comparación, el modelo de Wagner se utilizó también para representar el comportamiento del polibutadieno obtenido a partir de n-Butil Litio (B-701), a pesar de que el modelo de Doi-Edwards había logrado representar

exitosamente su comportamiento viscoelástico. Los parámetros incluidos en el modelamiento de estas muestras se presentan a continuación en la tabla 3.2.C-4.

Tabla 3.2.C-4 Parámetros del modelo de Wagner utilizados para describir el comportamiento del polibutadieno obtenido con n-Butil Litio.

Muestra : POLIBUTADIENO

i	τ_i	$a_i(\text{Pa/s})$	$a_i\tau_i(\text{Pa})$
1	1	1.2E+05	1.2E+05
2	0.76602	7.5E+05	574515
3	0.1	1.8E+06	1.8E+05
4	0.01	3.3E+07	3.3E+05
5	0.001	1E+08	1E+05

En este caso, al igual que en casos anteriores, se observa que la representación mediante cinco tiempos de relajamiento refleja adecuadamente el comportamiento del polibutadieno, dentro del intervalo de frecuencias analizado. Debido a que la zona viscoelástica predominante es la de entrelazamientos se requirió de un mayor número de tiempos de relajamiento inferiores al tiempo de relajamiento principal, en este caso 0.766 s. La monotonía de las curvas obtenidas es bastante buena, lo que refleja que el espaciamiento decimal utilizado es suficiente para representar adecuadamente el espectro de tiempos de relajamiento de esta muestra. De igual forma, mediante las fuerzas de relajamiento, se puede estimar la fuerza necesaria para modificar los impedimentos topológicos creados por los entrelazamientos, que como se ha mencionado ampliamente, para esta muestra, resultan ser mayores.

D. MODELO FRACCIONARIO DE PALADE-VERNEY-ATTANÉ/BSW

Tal como se mencionó en la sección del marco teórico, con el paso del tiempo, el análisis del comportamiento viscoelástico ha requerido la inclusión de nuevas herramientas de cálculo, que permitan entender la dinámica molecular de los materiales poliméricos desarrollados en la actualidad. Herramientas de origen predominantemente matemático han sido habilitadas para entender la reología de estos sistemas, destacando recientemente el cálculo fraccionario.

El intento por representar el comportamiento de un material debe iniciarse, lógicamente, con tratar de representar al más simple de los polímeros. Uno ciertamente puede considerar que esta especie será un polímero con cadenas lineales y flexibles, todas de la misma longitud (monodisperso). El proceso de relajamiento para este sistema tiene lugar por el movimiento de las macromoléculas alrededor de los impedimentos topológicos creados a partir de la presencia de las otras cadenas del sistema. A pesar de la supuesta simplicidad de este sistema, la mayoría de los intentos por representar el espectro de relajamiento de sistemas monodispersos de cadenas flexibles han resultado insuficientes. En 1990, Baumgaertel, Schausberger y Winter⁽⁵⁸⁾, propusieron una expresión del espectro de tiempos de relajamiento capaz de representar el comportamiento viscoelástico para sistemas de este tipo a lo largo de las zonas viscoelásticas de flujo, de entrelazamientos y de transición. El resultado de su análisis considera que el régimen de flujo (zonas viscoelásticas de flujo y entrelazamientos) y de transición pueden ser separados como dos diferentes contribuciones al espectro de relajamiento; las cuales, al ser sumadas conforman la expresión final del espectro de relajamiento. Según estos autores, cada contribución seguirá una simple ley de potencias, lo que se puede expresar como

$$\lambda_1 \langle \lambda \rangle_{\lambda_{max}}$$

$$H(\lambda) = H_e \lambda^{n_e} + H_g \lambda^{-n_g}$$

$$\lambda \rangle_{\lambda_{max}}$$

$$H(\lambda) = 0$$

en donde

$$H_e = n_e G_N^0 \lambda_{max}^{-n_e}$$

$$H_g = n_g G_N^0 \lambda_0^{-n_g}$$

Una aproximación más reciente, propuesta en 1996 por Palade, Verney y Attané⁽²⁾, propone una forma muy semejante del espectro de tiempos de relajamiento, en donde la aproximación al régimen de flujo, denominada zona- η , es precisamente la predicción correspondiente al espectro BSW.

Este modelo predice una expresión distinta del espectro de relajamiento correspondiente a la zona de transición, con la cual se ha podido representar adecuadamente el comportamiento de polímeros, particularmente polibutadienos de

diferente peso molecular, a lo largo de la zona vítrea. La expresión correspondiente al régimen de transición, a la cual estos autores denominan zona- α , se basa en la expresión del Fluido de Maxwell Fraccionario, el cual es capaz de representar el comportamiento asintótico de ley de potencias manifestado en esta región. De acuerdo con este modelo la expresión del espectro queda como:

$$\begin{aligned} & \lambda < \lambda_{max} \\ H(\lambda) &= H_{\eta}(\lambda) + H_{\alpha}(\lambda) \\ & \lambda > \lambda_{max} \\ H(\lambda) &= 0 \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} H_{\eta}(\lambda) &= n_{\eta} G_N^0 \left[\frac{\lambda}{\lambda_{max}} \right]^{n_{\eta}} \\ H_{\alpha}(\lambda) &= \frac{G_{\alpha}}{\pi} \left[\frac{\lambda}{\lambda_{\alpha}} \right]^{a-b} \frac{\text{sen}(\pi b) + \left[\frac{\lambda}{\lambda_{\alpha}} \right]^{-a} \text{sen}(\pi[b-a])}{\left[\frac{\lambda}{\lambda_{\alpha}} \right]^{-a} + 2 \text{sen}(\pi a) + \left[\frac{\lambda}{\lambda_{\alpha}} \right]^a} \end{aligned}$$

Nuevamente esta aproximación se basa en que la expresión final del espectro de tiempos de relajamiento resulta de dos contribuciones, que definen las regiones viscoelásticas α y η , que generalmente difieren entre ellas en cuanto a su magnitud. Esta fue la expresión del espectro de tiempos de relajamiento utilizada para modelar el comportamiento viscoelástico de los materiales analizados. La magnitud de los módulos dinámicos correspondientes al espectro de tiempos de relajamiento, se puede obtener directamente de las expresiones propuestas por la teoría de viscoelasticidad lineal.

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \int_0^{\infty} H(\lambda) \frac{(\omega\lambda)^2}{1+(\omega\lambda)^2} \frac{d\lambda}{\lambda} \\ G''(\omega) &= \int_0^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega\lambda}{1+(\omega\lambda)^2} \frac{d\lambda}{\lambda} \end{aligned}$$

Estas expresiones fueron utilizadas para calcular las predicciones que permite hacer este modelo al comportamiento viscoelástico de los materiales analizados. Como puede observarse, la expresión del espectro de relajamiento tiene siete parámetros: G_N^0 , η_0 , λ_{max} , b , $b-a$, G_{α} y λ_{α} , ya que la pendiente del espectro en el régimen de flujo, n_{η} , es función de la magnitud de G_N^0 , η_0 y λ_{max} , como se analizará posteriormente. Sin embargo, en el presente estudio, las magnitudes de G_N^0 y λ_{max} , fueron determinadas previamente a partir del comportamiento viscoelástico presentado experimentalmente, de acuerdo a lo descrito en las secciones anteriores de este trabajo; consecuentemente, dichas

cantidades no constituyeron parámetros libres dentro del modelamiento del comportamiento reológico de los materiales investigados. Además, de acuerdo a lo propuesto por los autores de este modelo, los polibutadienos analizados en su investigación, presentaron exponentes similares de la ley de potencias para la región vítrea, por lo que la magnitud de los parámetros G_α y $b-a$, resultan ser independientes del peso molecular. Los valores manejados por estos autores para los parámetros anteriores son: $G_\alpha = 0.8 \text{ Gpa}$ y $b-a = 0.025$. Debido a que no se obtuvieron datos experimentales correspondientes a las zonas viscoelásticas de transición y vítrea, en función del intervalo de frecuencias analizado, en este trabajo se adoptaron las magnitudes anteriores para G_α y $b-a$. Esto implica simplemente que η_1 , b , y λ_α son únicamente los parámetros necesarios para poder modelar el comportamiento reológico de los materiales analizados. La iteración sobre la magnitud de estos parámetros condujo a diferentes predicciones sobre el comportamiento de los módulos dinámicos; eligiéndose, obviamente, aquellos valores que predicen un comportamiento más cercano al observado experimentalmente. Cabe resaltar que la magnitud de η_1 se usa como parámetro libre dentro del modelamiento, y no la viscosidad a corte cero η_0 . Esto permite evaluar los resultados obtenidos, al comparar los valores determinados experimentalmente para η_0 y J_e^0 , con las predicciones realizadas mediante el empleo de este modelo para dichas cantidades reológicas.

Los materiales seleccionados para ser analizados mediante este modelo fueron las muestras F-1602, F-1602X, F-1801 y F-1801X del grupo de polímeros obtenidos mediante IF1, además de F-3801 y F-3801X de los materiales obtenidos mediante IF3. Junto con estas muestras, se analizó el polibutadieno obtenido con n-Butil Litio (B-701), para analizar la posible dependencia de los parámetros incluidos en el modelo con la arquitectura de cadena. Para investigar si la presencia de la punta terminal de las cadenas (creada a partir del tipo de iniciador funcionalizado y en algunos casos, funcionalizada vía la reacción de terminación), aporta contribuciones sustanciales sobre la magnitud de los parámetros del modelo.

Las curvas correspondientes a los módulos dinámicos obtenidas mediante este modelo se presentan en el apéndice 4 del presente trabajo. Las magnitudes de los parámetros incluidos en el modelamiento de la zona- η se presentan a continuación en la Tabla 3.2.D-1; mientras que los correspondientes a la zona- α se presentan en la Tabla 3.2.D-2.

Tabla 3.2.D-1 Parámetros utilizados en el modelamiento de la zona- η de algunos materiales incluidos en este trabajo, utilizando el modelo de Palade-Verney-Attané/BSW.

Polímero	$n\eta$	G_N^0 (MPa)	λ_{max} (s)
F-1602	3.43	0.4	0.13891
F-1602X	3.19	0.4	0.14264
F-1801	4.6	0.42	0.12732
F-1801X	4.01	0.42	0.12657
F-3801	4.61	0.33	0.08366
F-3801X	4.69	0.33	0.08274
Polibutadieno B-701	5.81	1.05	0.76602

Tabla 3.2.D-2 Parámetros utilizados en el modelamiento de la zona- α de algunos materiales incluidos en este trabajo, utilizando el modelo de Palade-Verney-Attané/BSW.

Polímero	b	λ_α (s)	G_α (GPa)	a	b-a
F-1602	0.82	5E-8	0.8	0.795	0.025
F-1602X	0.78	3E-8	0.8	0.755	0.025
F-1801	0.74	1E-8	0.8	0.715	0.025
F-1801X	0.71	6E-9	0.8	0.685	0.025
F-3801	0.87	9E-8	0.8	0.845	0.025
F-3801X	0.9	2E-7	0.8	0.875	0.025
Polibutadieno B-701	0.72	2E-7	0.8	0.695	0.025

Cabe mencionar algunas de las características del espectro de tiempos de relajamiento obtenido mediante las predicciones de este modelo. En la figura 3.2.D-1 se presenta el espectro de tiempos de relajamiento obtenido para la muestra F-1602. Se puede observar que a diferencia del espectro predicho mediante el espectro BSW presentado en la página 42, el modelo fraccionario obtiene una representación más cercana a lo observado experimentalmente, particularmente en la zona de tiempos pequeños, correspondiente a las zonas viscoelásticas de transición y vítrea. Como puede observarse, el espectro obtenido presenta dos tiempos principales de relajamiento, que corresponden a los dos procesos de relajación de esfuerzos, lo que de alguna forma corrobora que la relajación de esfuerzos en ambas regímenes viscoelásticos es distinta. Cabe mencionar que la relajación de la zona- α se obtuvo del ajuste de los parámetros necesarios para que el modelo representara de la mejor forma las zonas terminal y de entrelazamientos, por lo que los parámetros determinados en este régimen viscoelástico deberán ser corroborados posteriormente con mediciones

experimentales que aporten datos correspondientes a las zonas vítrea y de transición para estos materiales.

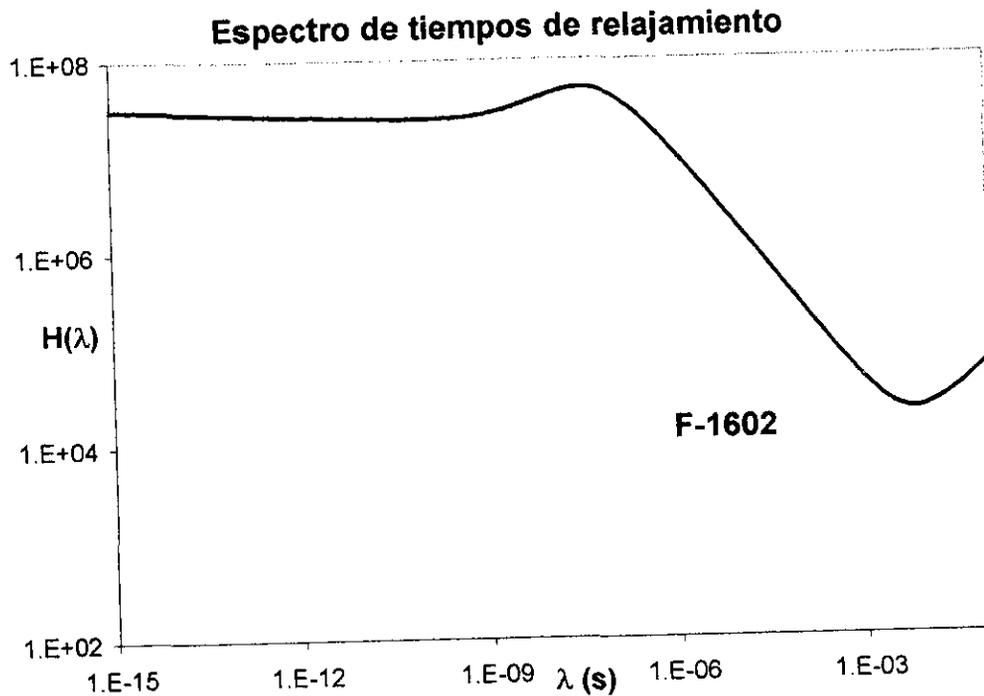


Figura 3.2.D-1 Espectro de relajamiento obtenido mediante el modelo de Palade-Verney-Attané/BSW para la muestra F-1602.

Analizando las gráficas de los módulos dinámicos en el apéndice 4, se puede observar que la representación obtenida mediante este modelo es bastante similar a la exhibida experimentalmente. Las principales diferencias se manifiestan en la zona terminal para el caso de las muestras con valores de polidispersidad mayores (F-3801 y F-3801X), en donde seguramente la suposición de cadenas monodispersas se sabe es incorrecta. Sin embargo, si estas predicciones se comparan con las obtenidas mediante los modelos de Maxwell y de Doi-Edwards, se podrá observar que aún en esta región el comportamiento predicho por el espectro de tiempos de relajamiento producido por este modelo resulta ser mucho más cercano al comportamiento manifestado experimentalmente.

En función de estas observaciones podría tratar de obtenerse alguna relación entre la magnitud de los parámetros incluidos en este modelo y la naturaleza química de los sistemas analizados. De los parámetros correspondientes a la zona- η , se observa que el valor obtenido para η , es mayor para el caso del polibutadieno obtenido mediante n-Butil Litio (B-701). La diferencia principal de este sistema con respecto a los obtenidos mediante iniciadores funcionalizados, de acuerdo con las secciones anteriores, es la flexibilidad de sus moléculas. Los sistemas obtenidos a partir de IF1 o IF3 se constituirán de moléculas más

flexibles, que las presentes en el polibutadieno (B-701). Además, se ha mencionado que se manifiesta una densidad mayor de entrelazamientos para el polibutadieno (B-701) en función de la magnitud de M/M_e . Sin embargo, la diferencia en cuanto a flexibilidad entre polímeros funcionalizados, en términos reológicos, no es significativa. En este caso, la magnitud de $n\eta$ y su diferencia entre sistemas obtenidos con distinto iniciador, podrían ser atribuidas a dos posibles influencias. La primera concuerda con la presencia de una punta terminal de mayor tamaño en sistemas obtenidos con IF1, lo que provocaría que en estos sistemas el proceso de relajamiento sea distinto al presente en las muestras obtenidas con IF3, y que dichas diferencias en cuanto a tamaño se manifiesten directamente en la magnitud de $n\eta$, observándose así diferencias entre sistemas que difieren estructuralmente. Una segunda propuesta se fundamenta en la diferencia en cuanto a la distribución de pesos moleculares de ambos tipos de sistemas. Para el caso de los materiales obtenidos con IF3, la distribución de pesos moleculares es considerablemente más amplia que la manifestada en polímeros sintetizados mediante IF1. Esto conduce a que en los materiales obtenidos con IF3 exista un mayor número de cadenas poliméricas con una longitud considerablemente mayor, lo que afectarán el proceso de relajamiento mediante la inclusión de tiempos de relajamiento adicionales al principal, lo que posiblemente afectaría su valor de $n\eta$.

Como se mencionó anteriormente, la validez del espectro continuo obtenido mediante este modelo ha sido analizada en función de la predicción obtenida para algunas cantidades reológicas, particularmente para J_e^0 y para η_0 . Estas cantidades son reflejo del comportamiento del material en tiempos de relajamiento grandes, es decir, en la zona de bajas frecuencias. Debido a esto el análisis mencionado anteriormente se realizará tomando en cuenta únicamente la contribución del régimen de flujo al espectro de relajamiento, es decir, la contribución correspondiente al espectro BSW. El espectro correspondiente

$$H_\eta(\lambda) = n_\eta G_N^0 \left[\frac{\lambda}{\lambda_{max}} \right]^{n_\eta}$$

es una función gamma, que debe ser analizada numéricamente, obteniendo las siguientes expresiones para los módulos dinámicos

$$G'(\omega) = n_\eta G_N^0 \omega^2 \int_0^{\lambda_{max}} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{max}} \right)^{n_\eta} \frac{\lambda d\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2}$$

$$G''(\omega) = n_\eta G_N^0 \omega \int_0^{\lambda_{max}} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{max}} \right)^{n_\eta} \frac{d\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2}$$

Ya que

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) = G_N^0$$

Por lo tanto, directamente se puede observar que la expresión del módulo de meseta G_N^0 , de acuerdo con la teoría de viscoelasticidad lineal, se cumple también para el caso de este modelo.

La predicción de este modelo de otras cantidades reológicas como la viscosidad a corte cero η_0 , es

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} = \frac{n_\eta}{1+n_\eta} G_N^0 \lambda_{max}$$

mientras que la capacitancia reológica al equilibrio J_e^0 , se puede estimar mediante la siguiente expresión:

$$J_e^0 = \frac{1}{G_N^0} \left(1 + \frac{1}{n_\eta^2 + 2n_\eta} \right)$$

De acuerdo con las expresiones anteriores, se calcularon las predicciones de este modelo para η_0 y J_e^0 ; los resultados se presentan a continuación en la tabla 3.2.D-3, junto con los valores obtenidos experimentalmente.

Tabla 3.2.D-3 Comparación de los valores de η_0 y J_e^0 determinados experimentalmente y mediante el modelo fraccionario de Palade-Verney-Attané/BSW.

Polímero	$\eta_0 \times 10^{-3}$ (Pa s)	$\eta_0 \times 10^{-3}$ (Pa s)	$J_e^0 \times 10^6$ (1/Pa)	$J_e^0 \times 10^6$ (1/Pa)
	Experimental	Modelo	Experimental	Modelo
F-1602	42.6	43.02	5.370	2.634
F-1602X	45	43.44	6.572	2.651
F-1801	43.75	43.92	7.810	2.459
F-1801X	43.9	42.55	8.413	2.479
F-3801	24.57	22.68	6.316	3.129
F-3801X	24.6	22.50	6.928	3.126
Polibutadieno B-701	670.25	686.21	2.094	0.973

Como puede observarse en la tabla anterior, los valores de η_0 predichos por el modelo son muy semejantes a los determinados experimentalmente. Cabe resaltar que las mayores diferencias en este sentido corresponden a las muestras obtenidas mediante IF3, esto es, para las muestras F-3801 y F-3801X. Esta diferencia puede ser un reflejo directo de que en dichas muestras se manifiesta una distribución de pesos moleculares considerablemente más amplia, de acuerdo al índice de polidispersidad observado (1.30 y 1.41 respectivamente). Esta hipótesis se justifica en el sentido de que tanto el espectro BSW como el modelo descrito anteriormente, fundamentan su validez en la supuesta monodispersidad de los sistemas analizados, proponiendo una superposición de espectros de este tipo para tratar de representar el comportamiento de sistemas polidispersos. En base a estos resultados, se puede proponer que el modelo de Palade-Verney-Attané/BSW

resulta capaz de predecir adecuadamente la magnitud de este parámetro en los materiales investigados, y posiblemente para cualquier material polimérico constituido por cadenas lineales y flexibles, de aproximadamente la misma longitud.

Por otra parte, las predicciones con respecto a J_e^0 resultan ser muy pobres, siendo en la mayoría de los casos aproximadamente la mitad de la magnitud determinada experimentalmente. Esto puede reflejar nuevamente la relación existente entre esta variable reológica y la distribución de pesos moleculares de las muestras analizadas. En ese sentido, se puede establecer que el modelo descrito en esta sección no describe adecuadamente la magnitud de J_e^0 , muy probablemente debido a la polidispersidad de las muestras analizadas; lo cual estimula el análisis a futuro de muestras con distribuciones de peso molecular más estrechas y por ende la influencia exacta de la polidispersidad en el modelamiento del comportamiento reológico de materiales poliméricos empleando este modelo.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Mediante el desarrollo del presente trabajo se pudo realizar el análisis de las propiedades reológicas de polibutadienos obtenidos vía polimerización aniónica en solución, utilizando dos diferentes iniciadores funcionalizados. Se realizó además el análisis de la relación de dichas propiedades con la estructura molecular característica de estos sistemas. Las conclusiones generales presentadas en esta sección, pretenden agrupar todas aquellas incluidas en cada sección del análisis de resultados.

Caracterización reológica

La determinación experimental de algunas variables reológicas (η_0 , G_N^0 y J_e^0) en las regiones viscoelásticas de flujo y de entrelazamientos, mediante el análisis oscilatorio de pequeña amplitud, permitió analizar la influencia de los grupos terminales y de la arquitectura de cadena característica de cada material sobre su comportamiento reológico. Las conclusiones específicas de la caracterización reológica son las siguientes:

1. Las expresiones propuestas para determinar la magnitud de η_0 resultaron capaces de aproximar de manera significativa el valor determinado experimentalmente. Esto permitió concluir que el mecanismo principal de desplazamiento de cadenas dentro de estos sistemas es el de reptación, lo que corrobora la presencia de entrelazamientos de cadena dentro de estos sistemas. La magnitud de η_0 en materiales sintetizados a partir de IF1 resulta significativamente superior al observado en los materiales obtenidos con IF3, lo que indica que la presencia de un grupo más voluminoso en la punta terminal de la cadena promueve cambios significativos en las dimensiones de la misma, manifestándose en la magnitud de η_0 . Por otra parte, el efecto del grupo funcional adicionado mediante la reacción de terminación con óxido de propileno con respecto a la magnitud de η_0 , es prácticamente despreciable.
2. Los valores determinados experimentalmente para G_N^0 fueron muy semejantes a los reportados en la literatura para el caso del polibutadieno, lo que contribuye a probar la bondad de la metodología utilizada. Por su parte, la expresión semi-empírica propuesta para el cálculo de G_N^0 aportó resultados ligeramente superiores a los observados experimentalmente. La magnitud de G_N^0 del polibutadieno de referencia (1.05 MPa) es considerablemente superior a las obtenidas para los sistemas poliméricos sintetizados con iniciadores funcionalizados. La existencia de un grupo en la punta de la cadena, al parecer, tiene un efecto sustancial sobre las propiedades viscoelásticas en la región terminal, en donde el movimiento de reptación se lleva a cabo. Al parecer los materiales obtenidos mediante iniciadores funcionalizados forman sistemas de moléculas con mayor flexibilidad, en función el tipo de grupo terminal que presentan, lo que se manifiesta en valores mayores de L_c/A . Sin embargo, al comparar sistemas obtenidos con diferente iniciador funcionalizado se observa que la diferencia entre los valores de L_c/A , y por lo tanto en la flexibilidad

relativa de sus moléculas no es muy grande, lo que hace suponer la presencia de otro efecto, relacionado con la naturaleza del grupo terminal. El efecto conocido como acoplamiento orientacional resulto capaz de describir acertadamente este comportamiento, y propone que el grupo terminal le imparte a las puntas de la cadena una estructura más rígida "tipo nemática", que incrementa la orientación del segmento final de la cadena y de esta manera disminuye el tiempo de relajamiento y por ende la magnitud de G_N^0 . El grupo terminal se orienta en la misma dirección del flujo y permite orientar la maraña de cadenas, promoviendo una relajación temprana en la zona terminal, lo que implica menores tiempos de relajamiento.

3. Las expresiones incluidas para el cálculo de J_e^0 aportan resultados semejantes, proponiendo valores del producto $J_e^0 G_N^0$ mayores al correspondiente para moléculas monodispersas, lo que corrobora la polidispersidad de las muestras. Las desviaciones de las predicciones teóricas, observadas a través de la magnitud del producto $J_e^0 G_N^0$ son fundamentalmente causadas por la influencia de la distribución de pesos moleculares sobre la magnitud de J_e^0 . El modelo propuesto para analizar la influencia de moléculas polidispersas requiere de la inclusión de valores correspondientes a la distribución completa de pesos moleculares, por lo que en la mayoría de los casos resulta difícil de ser aplicada.
4. De acuerdo con el análisis de infrarrojo (IR), se determinó que en función de la metodología de síntesis, la utilización de los tres iniciadores de polimerización aquí utilizados (n-Butil Litio, IF1 e IF3), promueve la obtención de polibutadienos con la misma microestructura (8-11% de enlaces vinilos), por lo que las diferencias en cuanto a su comportamiento reológico son independientes de la microestructura presente y estarán relacionadas exclusivamente con los factores topológicos determinados por las características específicas de cada sistema. Esta técnica no resultó capaz de identificar señales relacionadas con la presencia de los grupos incluidos ya sea a través del iniciador de polimerización o mediante una reacción de funcionalización por terminación. Esto se debe a que la concentración de dichos grupos con respecto a otros presentes en la cadena polimérica es muy pequeña, por lo que su cuantificación requiera posiblemente de técnicas con mayor resolución como la Resonancia Magnética Nuclear (NMR).
5. El análisis de superposición tiempo-temperatura permitió obtener curvas maestras a 50 °C, para todos los materiales incluidos en el presente trabajo. La superposición permitió afirmar la validez del corrimiento de los datos viscoelásticos hacia una temperatura de referencia, en función de que las curvas descritas por los módulos dinámicos a lo largo de la frecuencia, para todas las muestras, presenta el mismo comportamiento. Así, se puede afirmar que la forma del espectro de tiempos de relajamiento en todas las muestras es muy parecida. Los valores de los factores de corrimiento horizontal, a_T , son semejantes para todas las muestras, presentándose desviaciones cuando el material no manifiesta tiempo de relajamiento en el intervalo de frecuencias

analizado. Por otra parte, los valores de los factores de corrimiento vertical b_T , resultan ser muy cercanos a 1 para todas las temperaturas de experimentación, lo que corrobora que los módulos dinámicos no presentan una dependencia importante con la temperatura. De esta manera se afirma que el proceso de relajación analizado, correspondiente a la zona- η , manifiesta la misma funcionalidad con respecto a la temperatura de experimentación.

6. De acuerdo con los resultados obtenidos del análisis por GPC se identificaron dos grupos principales dentro de los materiales analizados. El primero constituido por polímeros con una distribución unimodal de pesos moleculares, con polímeros de cadenas lineales y flexibles de longitud prácticamente uniforme de acuerdo con los valores de polidispersidad. En función de que el mecanismo de desplazamiento principal es el de reptación y que la densidad de entrelazamientos para todos los sistemas es bastante grande, se concluye que la magnitud de las cantidades reológicas determinadas es muy cercana a la presente en especies monodispersas del mismo tipo, por lo que la inclusión de mecanismos de desplazamiento adicionales en el análisis es irrelevante. De esta manera, las cantidades reológicas determinadas son reflejo únicamente de los impedimentos topológicos que una cadena dentro de este tipo de sistemas enfrenta en su proceso de flujo. Por su parte, el segundo grupo, constituido por tan solo 2 muestras, lo conforman polímeros con una distribución bimodal de pesos moleculares, constituidas predominantemente por especies de bajo peso molecular. El análisis de estas muestras evidenció que, en función de que la relación de los pesos moleculares de ambas especies, R , es muy pequeña (2.33), las curvas de los módulos dinámicos y la magnitud de la parte imaginaria de la viscosidad compleja no fueron capaces de evidenciar la presencia de especies de diferente peso molecular, concluyéndose que la diferencia en las longitudes de cadena de ambas especies, no es lo suficientemente grande para evaluar su influencia, proponiendo para este fin, la utilización de un modelo reológico que permita la inclusión de un espectro de tiempos de relajamiento.

Modelamiento

Para modelar el comportamiento reológico de estos materiales dentro de las regiones terminal y de entrelazamientos, se utilizaron 4 diferentes modelos viscoelásticos, analizando sus predicciones de acuerdo con la serie de aproximaciones específicas de cada modelo al comportamiento viscoelástico. Las conclusiones específicas con respecto al modelamiento del comportamiento viscoelástico de los materiales analizados son las siguientes:

1. El modelo de Maxwell aportó mejores representaciones del comportamiento viscoelástico dentro de la región terminal. El proceso de relajamiento de esfuerzos de algunas muestras resulta completamente representado mediante este modelo. Las desviaciones observadas, principalmente en la curva del módulo elástico, reflejan en algunos casos la presencia de tiempos de relajamiento adicionales al tiempo principal propuesto en este modelo, lo que

puede ser una consecuencia de la polidispersidad de las muestras analizadas, factor que este modelo no contempla. La representación de la zona de entrelazamientos al utilizar este modelo es bastante pobre, observándose una caída exponencial en la curva del módulo viscoso con respecto a los valores experimentales. Nuevamente, la influencia en el comportamiento reológico provocada por la presencia del grupo funcional incluido por medio de una reacción de terminación con óxido de propileno no es significativa, obteniéndose en todos los casos parámetros muy similares para las muestras funcionalizadas que para aquellas sin funcionalizar.

2. El modelo de Doi-Edwards se empleó para tratar de obtener características moleculares de los sistemas en cuestión. El valor del tiempo de desentrelazamiento τ_d , característico de este modelo, resulta muy cercano al tiempo de relajamiento principal obtenido en el modelo de Maxwell. Esta semejanza indica que los sistemas analizados manifiestan un comportamiento viscoelástico fuertemente dependiente de la magnitud de τ_d , lo que corrobora su naturaleza entrelazada. Con este modelo se concluye que las diferencias en cuanto al comportamiento reológico son dependientes principalmente de otros factores como la distribución de pesos moleculares y la arquitectura de cadena, y que la influencia del grupo funcional incluido al adicionar óxido de propileno no es significativa. Esto se explica en función de que la inclusión de este grupo no altera considerablemente el tamaño de la molécula, por lo que su presencia no constituye un impedimento topológico adicional, o de magnitud distinta, al que enfrenta una cadena sin funcionalizar. Las predicciones obtenidas con respecto a la zona terminal, resultan muy similares a las obtenidas mediante el modelo de Maxwell; más aún, la predicción de la zona de entrelazamientos es excelente, mejorando para todas las muestras la realizada mediante el modelo de Maxwell. De acuerdo con este modelo, el mecanismo de reptación es el mecanismo de desplazamientos de cadena predominante, por lo que los sistemas analizados presentan interacciones intercadena, que provocan la presencia de entrelazamientos o impedimentos topológicos, que determinan su proceso de flujo y, por lo tanto, su comportamiento reológico. Las diferencias observadas para algunas muestras, dentro del régimen de flujo se atribuyen a la polidispersidad de las mismas, que hacen pensar en mecanismos de desplazamiento adicionales al de reptación, y que surgen de la diferencia en la escala de tiempo del proceso de relajación de esfuerzos para cadenas con diferente longitud, provocando modificaciones ya sea en la forma de la zona tubular (tube renewal) o en la difusión de las cadenas poliméricas mediante la desaparición de algunos impedimentos topológicos (constraint release). Finalmente, el análisis de los módulos dinámicos normalizados en función de la frecuencia, corroboró que el tiempo de desentrelazamiento τ_d , gobierna prácticamente por completo la dinámica de los sistemas analizados dentro del régimen de flujo.

3. Con el modelo de Wagner se logró una buena representación del comportamiento viscoelástico de algunas muestras que no pudieron ser descritas mediante otros modelos presentados en este estudio. La selección de un espectro discreto de tiempos de relajamiento con espaciado decimal, incluyéndose en ocasiones un tiempo de relajamiento principal, diferente en algunos casos al determinado con el modelo de Maxwell, condujo en todos los casos a la obtención de funciones materiales prácticamente monótonas mediante las cuales resulta difícil identificar las contribuciones de cada término de la serie de módulos o fuerzas de relajamiento empleadas. Las funciones obtenidas mediante este espectro discreto describen exactamente el comportamiento viscoelástico observado de manera experimental.
4. La representación del comportamiento viscoelástico de algunas muestras incluidas en este trabajo, se realizó exitosamente utilizando el modelo fraccionario propuesto por Palade-Verney-Attané. El espectro de tiempos de relajamiento propuesto por este modelo permite una representación más cercana a lo observado experimentalmente. Este espectro exhibe dos tiempos principales de relajamiento, definiendo dos diferentes procesos de relajación de esfuerzos, lo que corrobora que la relajación de esfuerzos en ambos regímenes viscoelásticos es distinta. El proceso de relajación para la zona- α , se obtuvo del ajuste de los parámetros necesarios para que el modelo representara adecuadamente las zonas terminal y de entrelazamientos; sin embargo, es conveniente que los parámetros determinados en este régimen viscoelástico sean corroborados en el futuro, con mediciones experimentales que aporten datos correspondientes a las zonas vítrea y de transición. La representación obtenida con este modelo para la zona terminal es más cercana al comportamiento experimental, que la obtenida con los modelos de Maxwell y Doi-Edwards. Las desviaciones observadas, en cuanto a los parámetros del modelo para muestras obtenidas con diferente iniciador, se atribuyen principalmente a la diferencia en cuanto a la distribución de pesos moleculares presente en cada muestra, así como a la presencia del grupo terminal incluido por medio del iniciador. La validez de la aplicación de este modelo se analizó en función de las predicciones del mismo para la magnitud de η_0 y J_e^0 . Los valores determinados para η_0 son muy cercanos a los obtenidos experimentalmente, observándose mayores diferencias en las muestras con distribuciones más amplias, corroborando la influencia de la polidispersidad en las predicciones del modelo. Por otra parte, las predicciones con respecto a J_e^0 resultan ser muy pobres, lo que refleja nuevamente la relación existente entre esta variable y la distribución de pesos moleculares. Se recomienda la realización de estudios sistemáticos con el objetivo de analizar esta variable, empleando muestras con distribuciones de pesos moleculares bien determinadas, iniciando con muestras de distribuciones estrechas en donde el valor de polidispersidad sea muy cercano a 1.

El presente trabajo fundamenta su importancia en la realización de la caracterización reológica de una serie de polibutadienos de arquitectura molecular conocida. Junto con la determinación de algunas variables reológicas a través del análisis dinámico-mecánico realizado, se presentan resultados concernientes a la caracterización fisicoquímica de los materiales (IR y GPC). A partir de estos resultados se pudo analizar la influencia de un grupo terminal sobre las propiedades reológicas de este tipo de materiales, obteniéndose resultados importantes sobre sus características moleculares, además de conclusiones importantes sobre la respuesta viscoelástica que presentan los polibutadienos funcionalizados con respecto a los correspondientes materiales sin funcionalizar.

Estos resultados formaron la base para la realización de un modelamiento sistemático del comportamiento viscoelástico manifestado experimentalmente por estos materiales. El modelamiento incluyó 4 modelos reológicos que se diferencian tanto en su complejidad como en el tipo de resultados que aportan. Características moleculares importantes resultaron de la aplicación de estos modelos, complementando en la mayoría de los casos los resultados de la caracterización reológica realizada. Cabe mencionar la utilización de un modelo reológico reciente (BSW/PVA), sobre el cual diferentes autores han investigado en los últimos años, realizando análisis a moléculas poliméricas lineales específicamente, por lo que el presente trabajo posiblemente sea la primera aproximación a tratar de representar el comportamiento viscoelástico de polímeros con arquitectura de cadena "compleja", pudiendo servir de base para futuras representaciones del comportamiento reológico de materiales poliméricos de uso común.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Chr. Friedrich, "Mechanical stress relaxation in polymers: fractional integral model versus fractional differential model", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **46**, 315-330, (1993)
2. L. Palade, V. Verney, P. Attané, "A modified fractional model to describe the entire viscoelastic behavior of polybutadienes from flow to glassy regime", *Rheologica Acta*, **35**, no.3, 265-273, (1996)
3. R.H. Colby, L.J. Fetters, W.W. Graessley, "Melt Viscosity-Molecular Weight Relationship for Linear Polymers", *Macromolecules*, **20**, 2226-2237, (1987)
4. K-S Choi, I.J. Chung, H Y Kim, "Effects of Polydispersity on Relaxation Mechanisms and Viscoelastic Properties of Entangled Linear Polymers", *Macromolecules*, **21**, 3171-3178, (1988)
5. M J Struglinski, W W Graessley, "Effects of Polydispersity on the linear Viscoelastic Properties of Entangled Polymers.1. Experimental Observations for Binary Mixtures of Linear Polybutadiene", *Macromolecules*, **18**, 2630-2642, (1985)
6. J M Carella, W W Graessley, L J Fetters, "Effects of Chain Microstructure on the viscoelastic properties of linear polymer melts: polybutadienes and hydrogenated polybutadienes", *Macromolecules*, **17**, 2775-2794, (1984)
7. B J Meister, "Uniting molecular network theory and reptation theory to predict the rheological behavior of entangled linear polymers", *Macromolecules*, **22**, 3611-3619, (1989)
8. J des Cloizeaux, "Relaxation of Entangled polymers in melts", *Macromolecules*, **23**, 3992-4006, (1990)
9. H Watanabe, H Yoshida, "Entanglements in blends of monodisperse star and linear polystyrenes. 1. Dilute blends", *Macromolecules*, **21**, 2175-2183, (1988)
10. J P Montfort, G Marin, Ph Monge, "Molecular Weight Distribution dependence of the viscoelastic properties of linear polymers: The coupling of reptation and tube-renewal effects", *Macromolecules*, **19**, 1979-1988, (1986)
11. J des Cloizeaux, "Relaxation of Entangled and partially entangled polymers in melts: Time-dependent reptation", *Macromolecules*, **25**, 835-841, (1992)
12. M Rubinstein, E Helfand, D S Pearson, "Theory of Polydispersity effects on polymer rheology. Binary distribution of molecular weights", *Macromolecules*, **20**, 822-829, (1987)
13. H Watanabe, H Yoshida, T Kotaka, "Entanglements in linear polystyrenes", *Macromolecules*, **18**, 1436-1442, (1985)
14. H Watanabe, M Tirrell, "Reptation with configuration-dependent constraint release in the dynamics of flexible polymers", *Macromolecules*, **22**, (1989)
15. D J Plazek, X D Zheng, K L Ngai, "Viscoelastic properties of amorphous polymers. 1. Different temperature dependences of segmental relaxation and terminal dispersion", *Macromolecules*, **25**, 4920-4924, (1992)
16. K L Ngai, D J Plazek, "A quantitative explanation of the difference in temperature dependences of the viscoelastic softening and terminal dispersions of linear amorphous polymers", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **24**, 619-632, (1986)

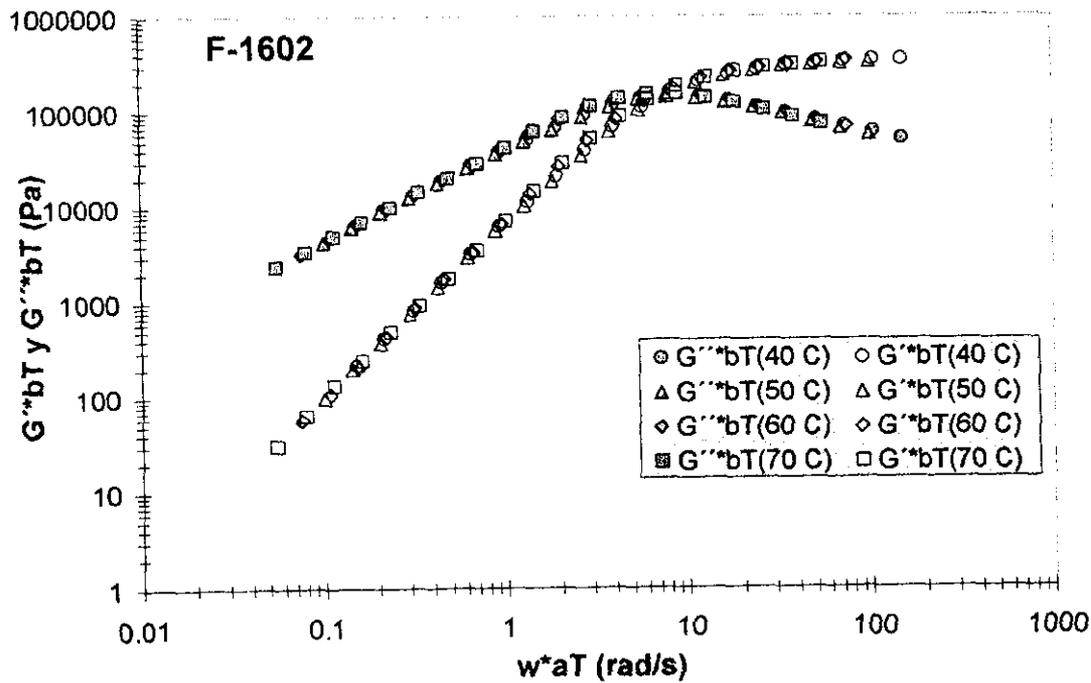
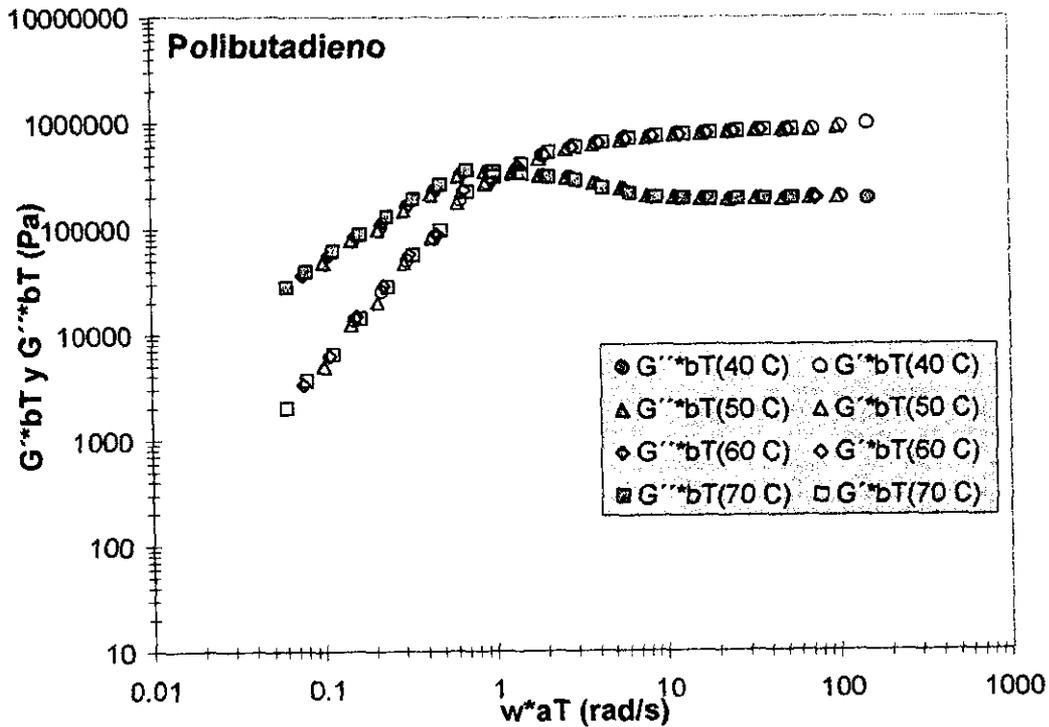
17. Chr. Friedrich, "Relaxation and retardation functions of the Maxwell model with fractional derivatives", *Rheologica Acta*, **30**, 151-158, (1991)
18. N Heymans, J Bauwens, "Fractal rheological models and fractional differential equations for viscoelastic behavior", *Rheologica Acta*, **33**, 210-219, (1994)
19. D J Plazek, "A myopic review of the viscoelastic behavior of polymers", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **131-133**, 836-851, (1991)
20. L Palade, V Verney, P Attané, "Time-temperature superposition and linear viscoelasticity of polybutadienes", *Manuscrito. (s.p.i)*
21. P Cassagnau, J P Montfort, G Marin, P Monge, "Rheology of polydisperse polymers: relationship between intermolecular interactions and molecular weight distribution", *Rheologica Acta*, **32**, 156-167, (1993)
22. R R Rahalkar, "Linear viscoelastic behavior of narrow molecular weight distribution 1,4 polybutadiene: Comparison with Doi-Edwards theory of reptation", *Rheologica Acta*, **29**, 88-97, (1990)
23. R R Rahalkar, H Tang, "Prediction of zero shear viscosity of linear polybutadienes from the crossover point using Doi-Edwards theory", *Rubber Chemistry and Technology*, **61**, 812-826, (1987)
24. M Rubinstein, R H Colby, "Self-consistent theory of polydisperse entangled polymers: Linear viscoelasticity of binary blends", *Journal of Chemical Physics*, **89**, no.8, 5291-5306, (1988)
25. M Doi, "Molecular Rheology of concentrated polymer systems I", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **18**, 1005-1020, (1980)
26. W W Graessley, "Some phenomenological consequences of the Doi-Edwards theory of viscoelasticity", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **18**, 27-34, (1980)
27. M Doi, S F Edwards, "Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 1. Brownian motion in the equilibrium state", *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 2*, **74**, 1789-1801, (1978)
28. M Doi, S F Edwards, "Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 2. Molecular motion under flow", *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 2*, **74**, 1802-1817, (1978)
29. M Doi, S F Edwards, "Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 3. The constitutive equation", *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 2*, **74**, 1978, 1818-1832, (1978)
30. M Doi, S F Edwards, "Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 4. Rheological properties", *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 2*, **75**, 38-54, (1979)
31. M H Wagner, "Analysis of time-dependent non-linear stress-growth data for shear and elongational flow of a low-density branched polyethylene melt", *Rheologica Acta*, **15**, 136-142, (1976)
32. H M Laun, "Description of the non-linear shear behaviour of a low density polyethylene melt by means of an experimentally determined strain dependent memory function", *Rheologica Acta*, **17**, no.1, 1-15, (1978)

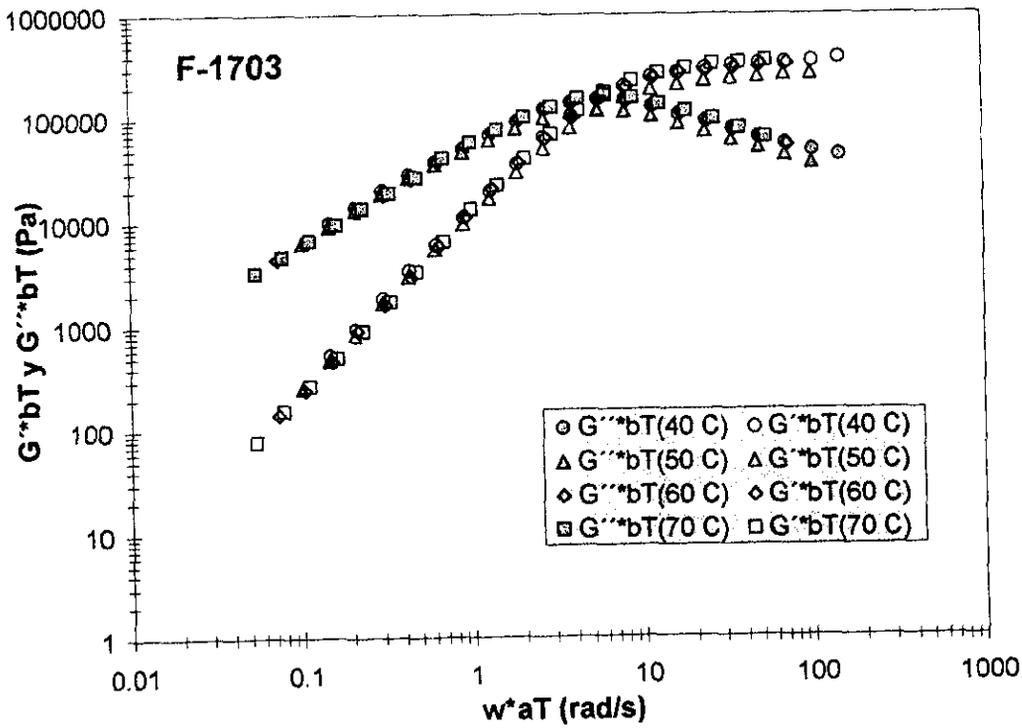
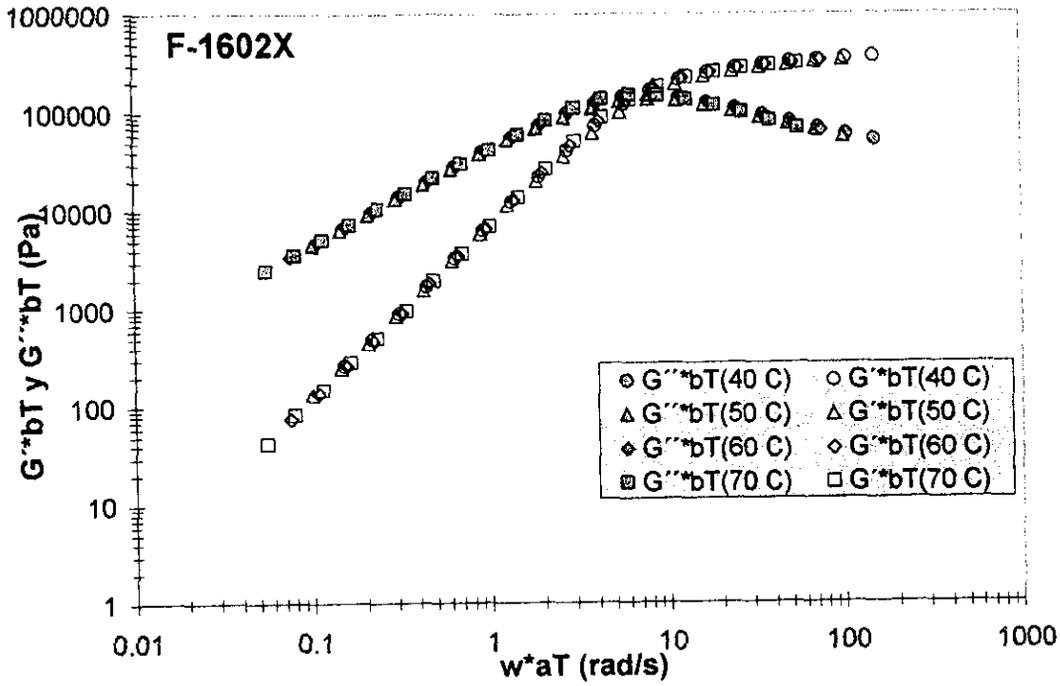
33. L J Kasehagen, C W Macosko, "Rheology of long chain randomly branched polybutadiene", *Journal of Rheology*, **40**, no.4, 689-709, (1996)
34. R K Prud'homme, "Polymers as rheology modifiers. Rheological Measurements", Ch.2, 18-47, (1991)
35. R D Law, "Application of Gel-Permeation chromatography to studies of the functionality distribution of carboxy- and hydroxy-polybutadienes", *Journal of Polymer Science. Part -A-1*, **9**, 589-615, (1971)
36. G Kraus, J T Gruver, "Rheological Properties of multichain polybutadienes", *Journal of Polymer Science. Part -A*, **3**, 105-122, (1965)
37. H C Kan, J D Ferry, L J Fetters, "Rubber networks containing unattached macromolecules. 5. Stress relaxation in styrene-butadiene-styrene block copolymer with unattached linear and star polybutadienes", *Macromolecules*, **13**, 1570-1577, (1980)
38. R Jerome, G Broze, "Viscoelastic properties of a class of carboxylated rubbers: the carboxylato-telechelic polydienes", *Rubber Chemistry and Technology*, **58**, 223-242, (1984)
39. J Roovers, "Melt Rheology of H-shaped polystyrenes", *Macromolecules*, **17**, 1196-1200, (1984)
40. N A Alcántar, M R Salinas, R Herrera, O Manero, "Rheological characterization of 4,4'-bis(diethylamino) benzophenone-functionalized polybutadienes with low and medium vinyl content", *Journal of Applied Polymer Science*, **57**, 1173-1181, (1995)
41. M Doi, N Y Kuzuu, "Rheology of star polymers in concentrated solutions and melts", *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **18**, 775-780, (1980)
42. V R Raju, E V Menezes, G Marin, W W Graessley, "Concentration and molecular weight dependence of viscoelastic properties in linear and star polymers", *Macromolecules*, **14**, 1668-1676, (1981)
43. M A García Leiner, "Estudio de la Hidrogenación de Polibutadienos en presencia de n-Butil Lito", Tesis Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, (1997)
44. W W Graessley, J Roovers, "Melt rheology of four-arm and six-arm star polystyrenes", *Macromolecules*, **12**, no.5, 959-965, (1979)
45. W W Graessley, T Masuda, J Roovers, N Hadjichristidis, "Rheological Properties of linear and branched polyisoprene", *Macromolecules*, **9**, no.1, 127-141, (1976)
46. P R Soskey, Y Duvdevani, H C Wang, T E Richards, "Star branched butyl-A novel butyl rubber for improved processability. III. Polymer Rheology", Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, (1989)
47. C K Schoff, "Rheological Measurements", PPG Industries, Inc
48. M J Struglinski, W W Graessley, L J Fetters, "Effects of Polydispersity on the linear Viscoelastic Properties of Entangled Polymers.3. Experimental Observations on Binary Mixtures of Linear and Star Polybutadienes", *Macromolecules*, **21**, 783-789, (1988)

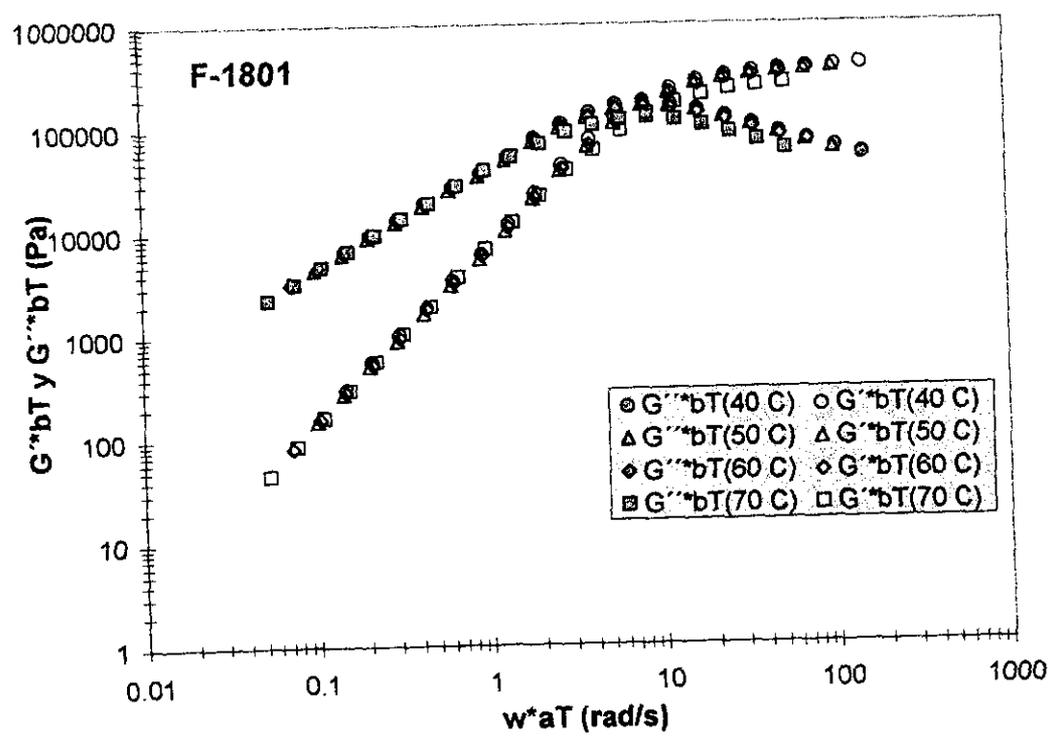
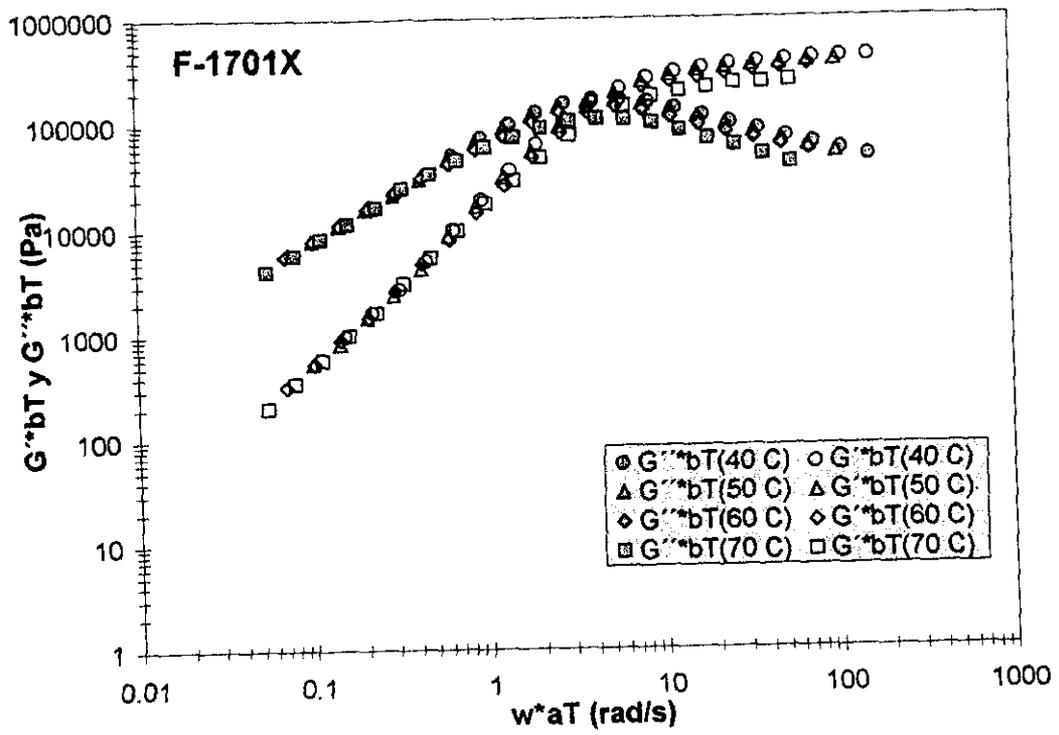
49. W C Forsman (Editor), W W Graessley (Ch. 3), "Polymers in solution. Theoretical considerations and newer methods of characterization", CHAPTER 3, Ed. Plenum, (1986)
50. C W Macosko, "Rheology: Principles, Measurements and Applications. ", VCH, Poughkeepsie, NY, (1994)
51. R G Larson, "Constitutive equations for polymer melts and solutions", Butterworths series in chemical engineering, (1987)
52. J D Ferry, "Viscoelastic properties of polymers", 3ª. Edición, Ed. Wiley, (1980)
53. J E Mark, A Eisenberg, W W Graessley, L Mandelkern, R T Samulski, J L Koenig, G W Wignall, "Physical Properties of Polymers", 2da. Edición, American Chemical Society, Washington D.C. , (1993)
54. S M Aharoni, "Correlations between chain parameters and the Plateau Modulus of Polymers", *Macromolecules*, **19**, 426-434, (1986)
55. D S Pearson, E Helfand, "Viscoelastic Properties of Star Shaped Polymers", *Macromolecules*, **17**, 885-895, (1984)
56. N Alcántar, "Reología de elastómeros", Tesis Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, (1993)
57. M Baumgaertel, M E De Rosa, J Machado, M Masse, H H Winter, "The relaxation time spectrum of nearly monodisperse polybutadiene melts", *Rheologica Acta*, **31**, 75-82, (1992)
58. M Baumgaertel, A Schausberger, H H Winter, "The relaxation of polymers with linear flexible chains of uniform length", *Rheologica Acta*, **29**, 400-408, (1990)
59. Y H Lin, "Comparison of experiment and the proposed General Linear Viscoelastic Theory 5. Zero shear viscosity of Polybutadiene over a wide Molecular Weight range", *Macromolecules*, **22**, 1437-1441, (1989)
60. R C Ball, T C B McLeish, "Dynamic Dilution and the viscosity of Star Polymer Melts", *Macromolecules*, **22**, 1911-1913, (1989)
61. C R Bartels, B Crist, L J Fetters, W W Graessley, "Self-Diffusion in Branched Polymer Melts", *Macromolecules*, **19**, 785-793, (1986)
62. G S Grest, K Kremer, S T Milner, T A Witten, "Relaxation of Self-Entangled many-arm star polymers", *Macromolecules*, **22**, 1904-1910, (1989)
63. H Watanabe, T Kotaka, "Viscoelastic and Diffusion Properties of Binary Blends of Monodisperse Polystyrenes", *Macromolecules*, **20**, 530-535, (1987)
64. H L Hsieh, R P Quirk, "Anionic Polymerization. Principles and Practical Applications", Marcel Dekker, Inc., (1996)
65. I M Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2da. Edición, John Wiley & Sons, (1983)
66. "Operations manual for the Carri-Med CSL range of rheometers using version 5.0 software", Carri-Med LTD.
67. Lantman, Tassin, Monnerie, Fetters, Helfand y Pearson, *Macromolecules*, **22**, 1184-1189, (1989)

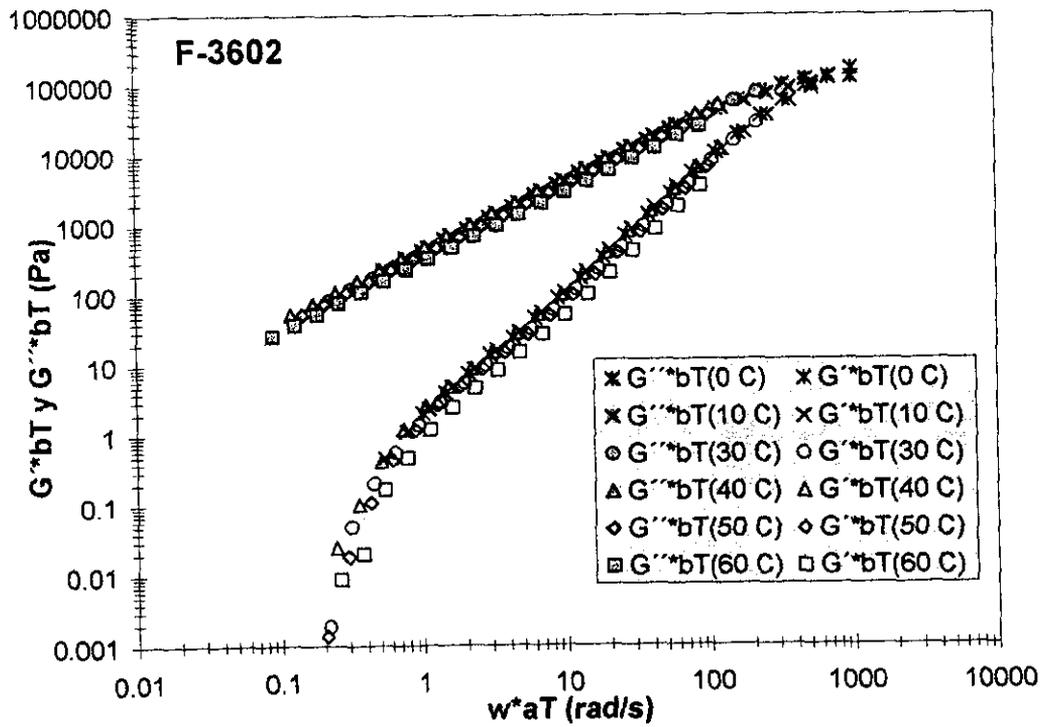
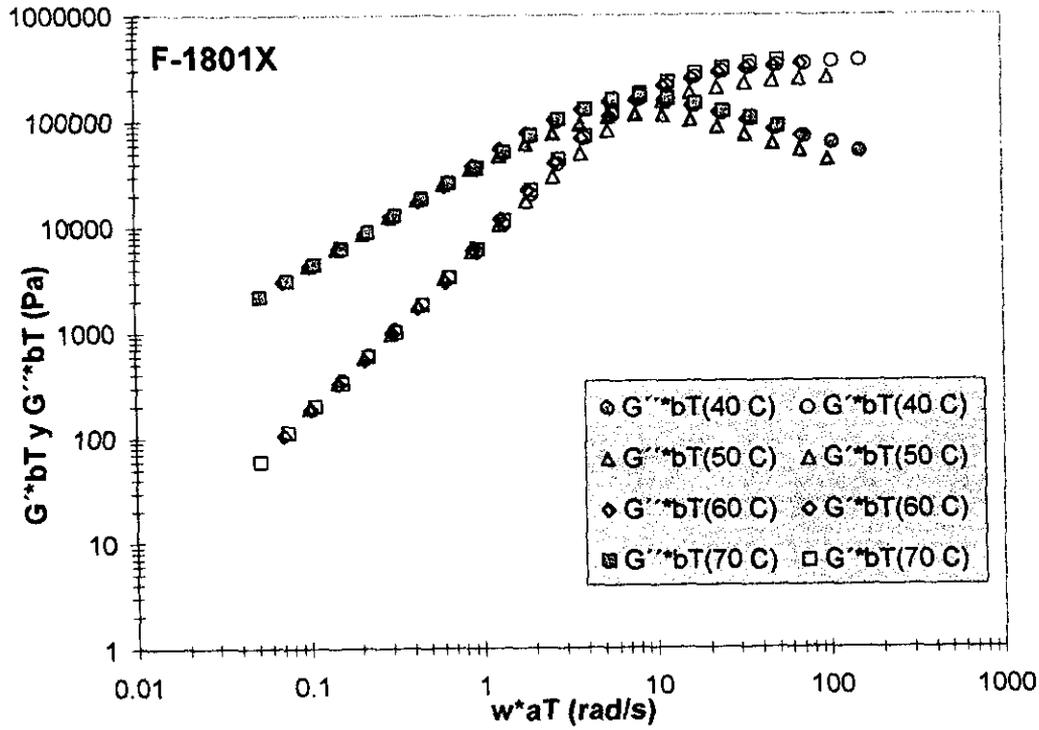
6. APÉNDICES

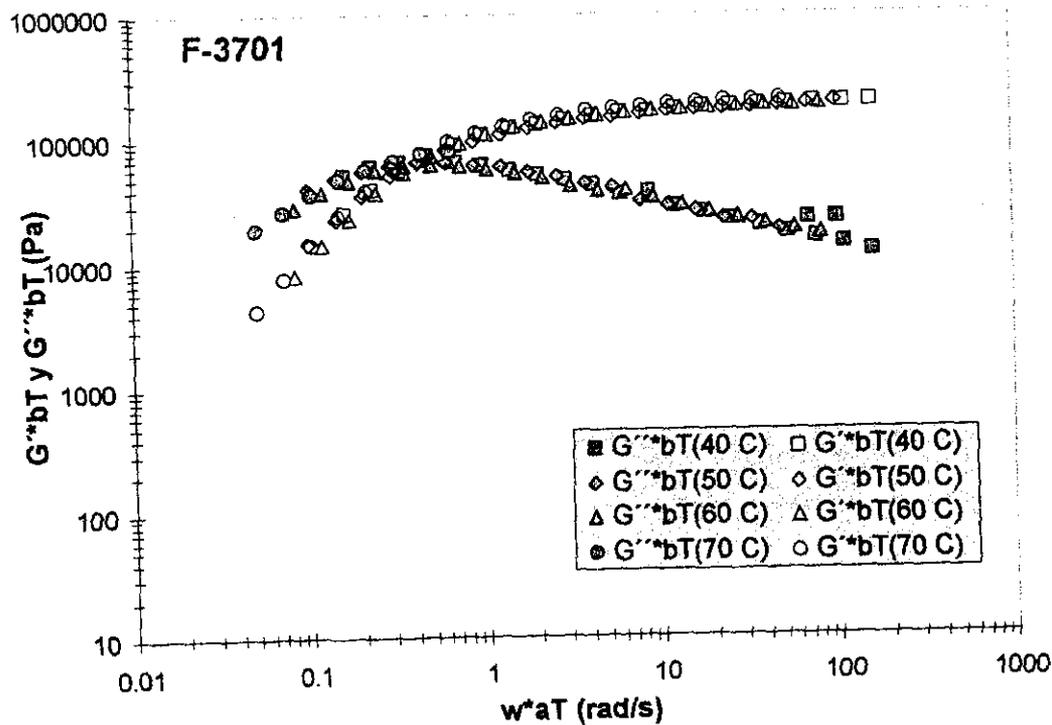
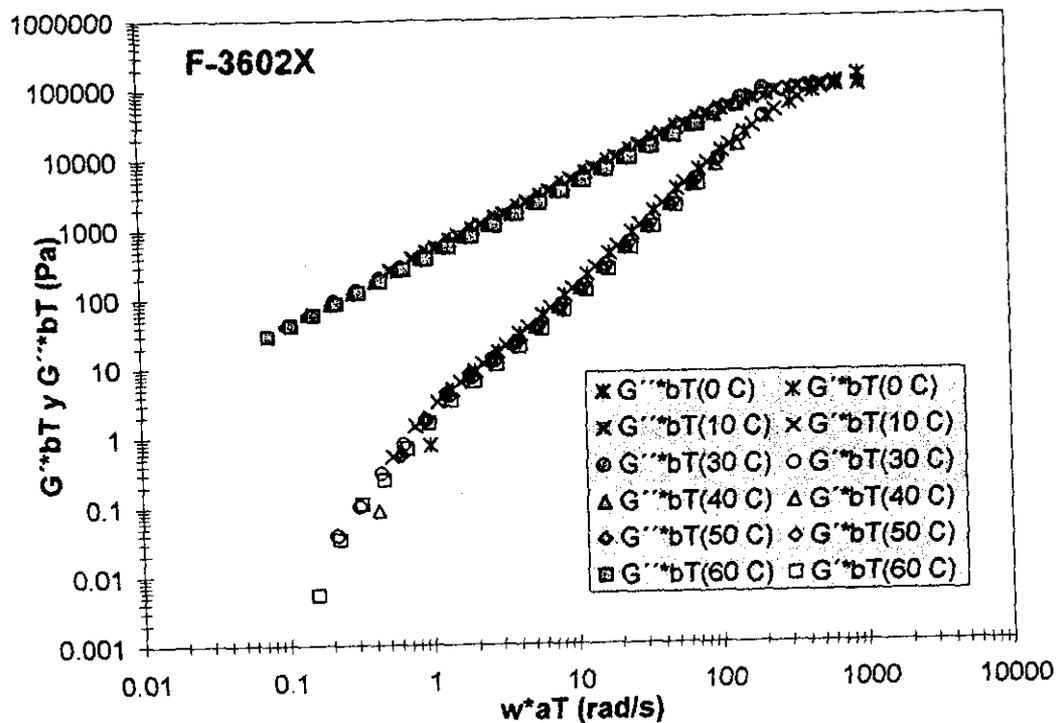
APÉNDICE 1
CURVAS MAESTRAS A 50 °C

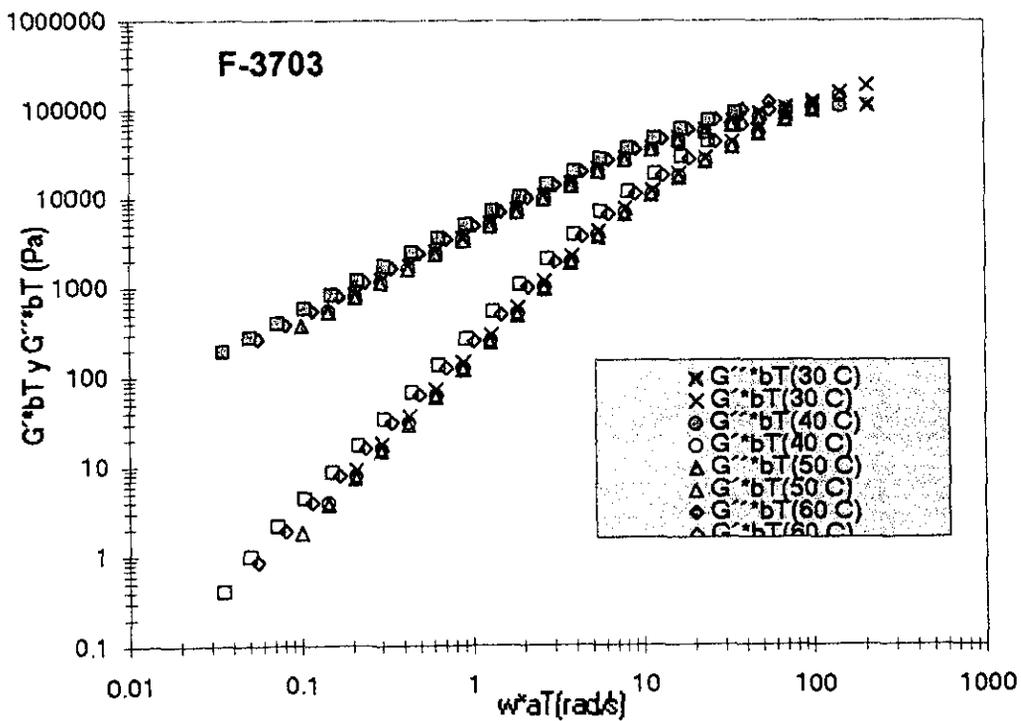
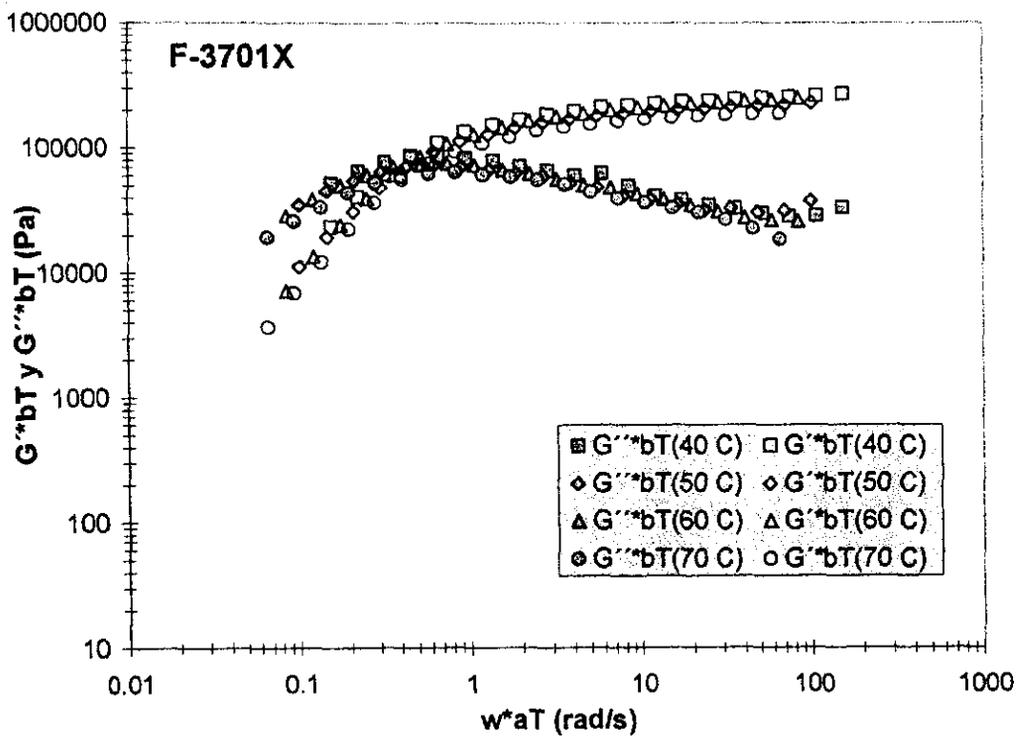


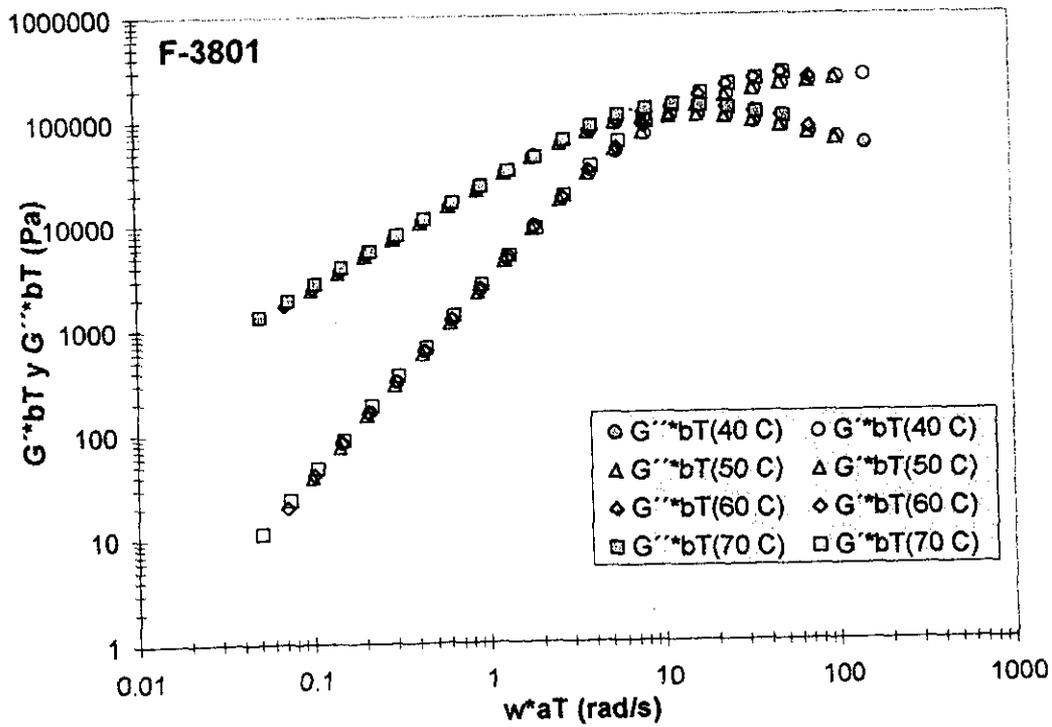
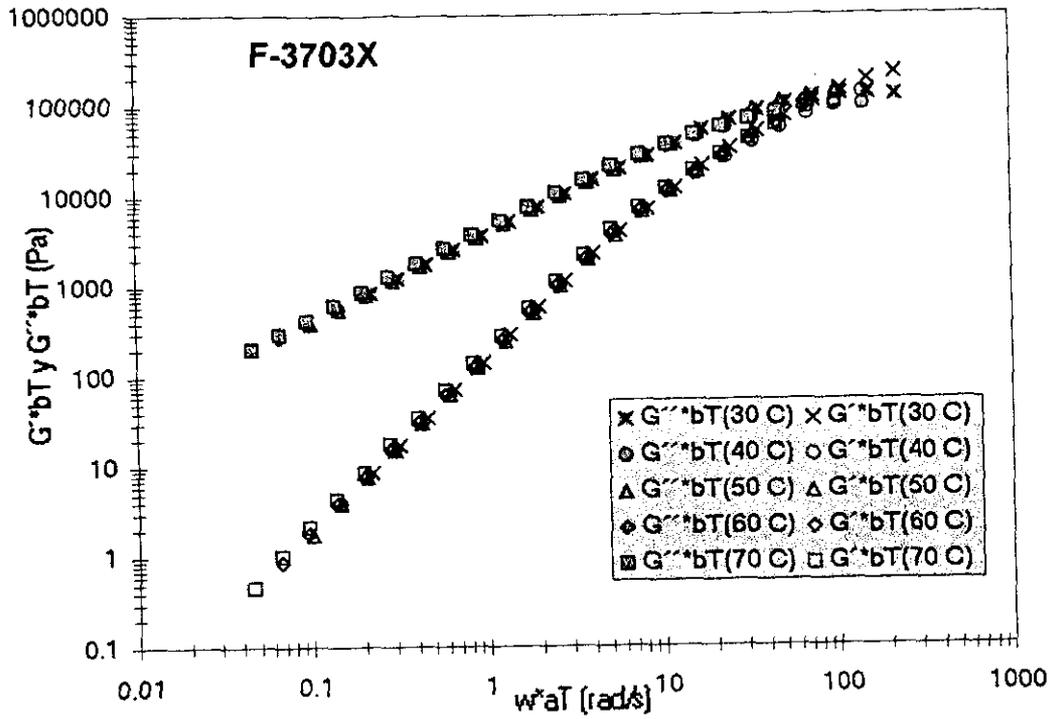


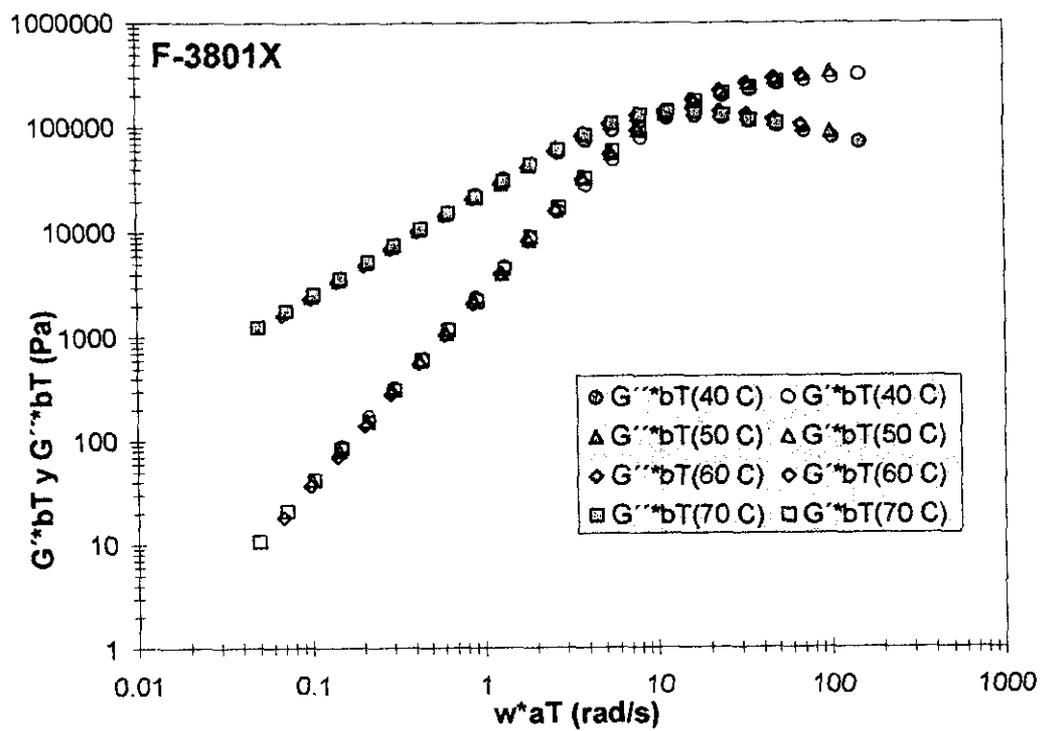




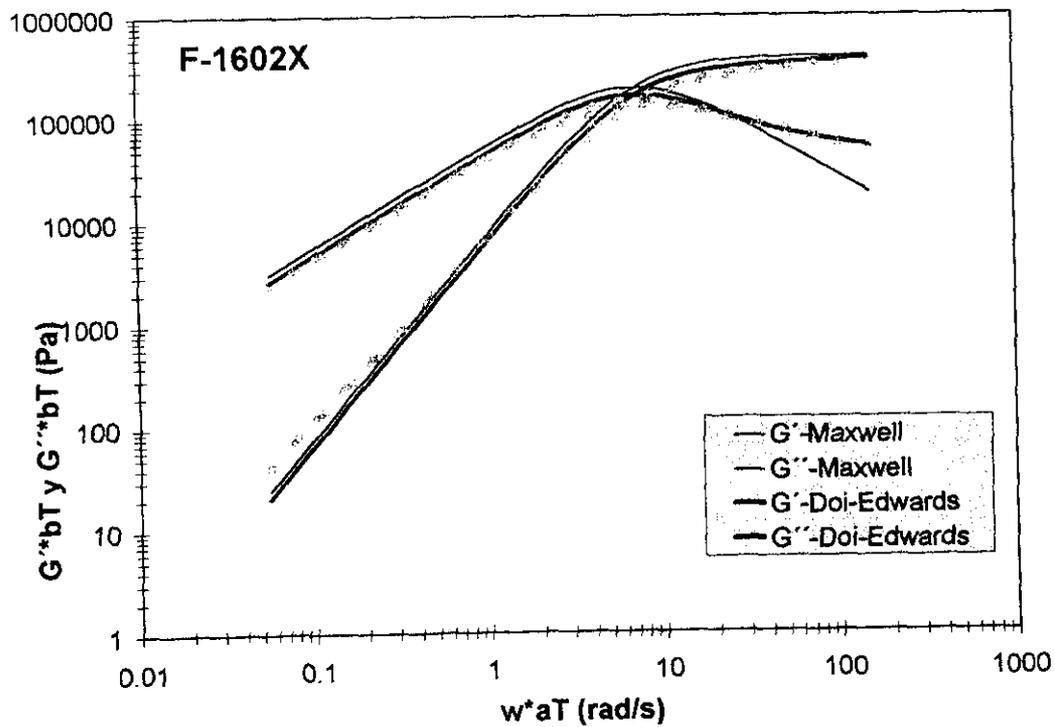
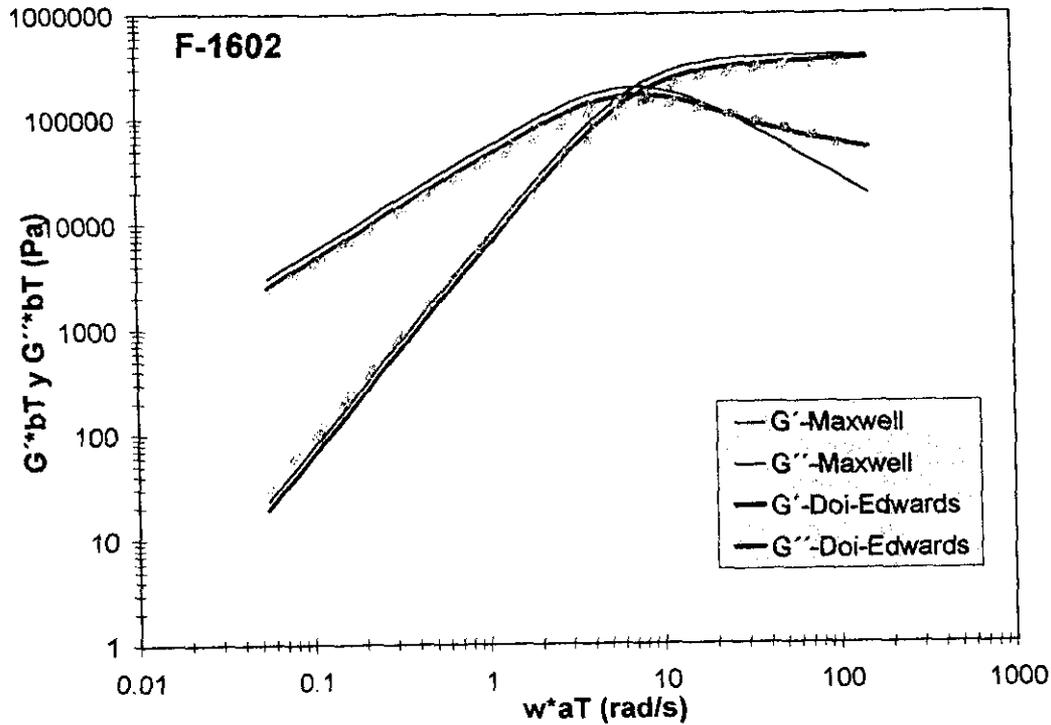


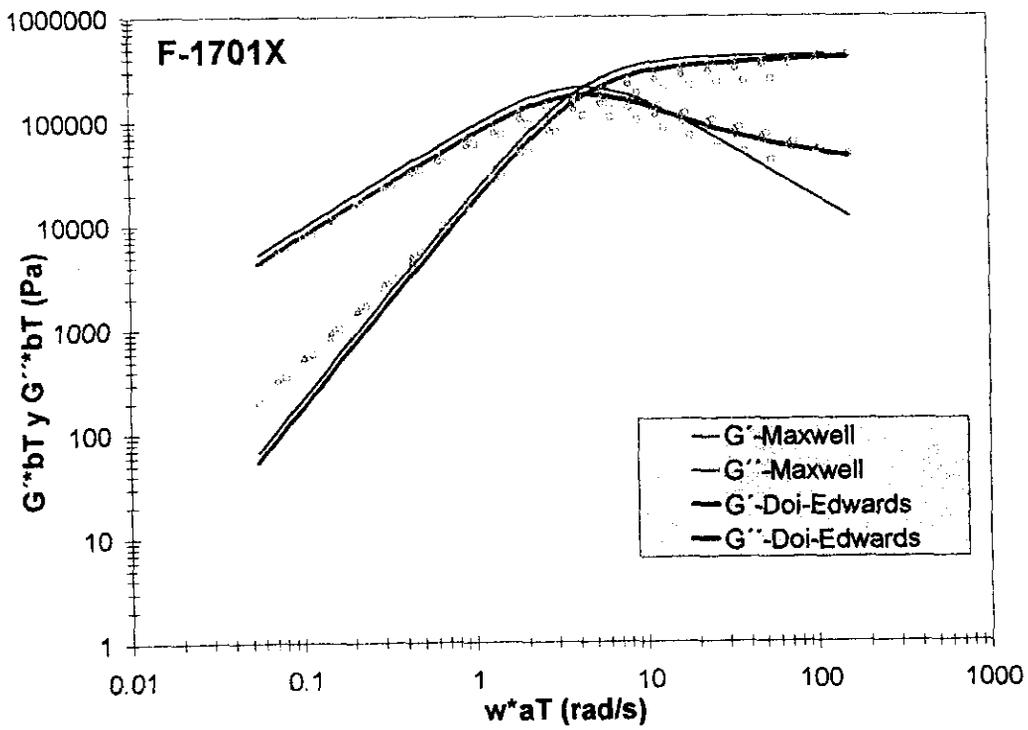
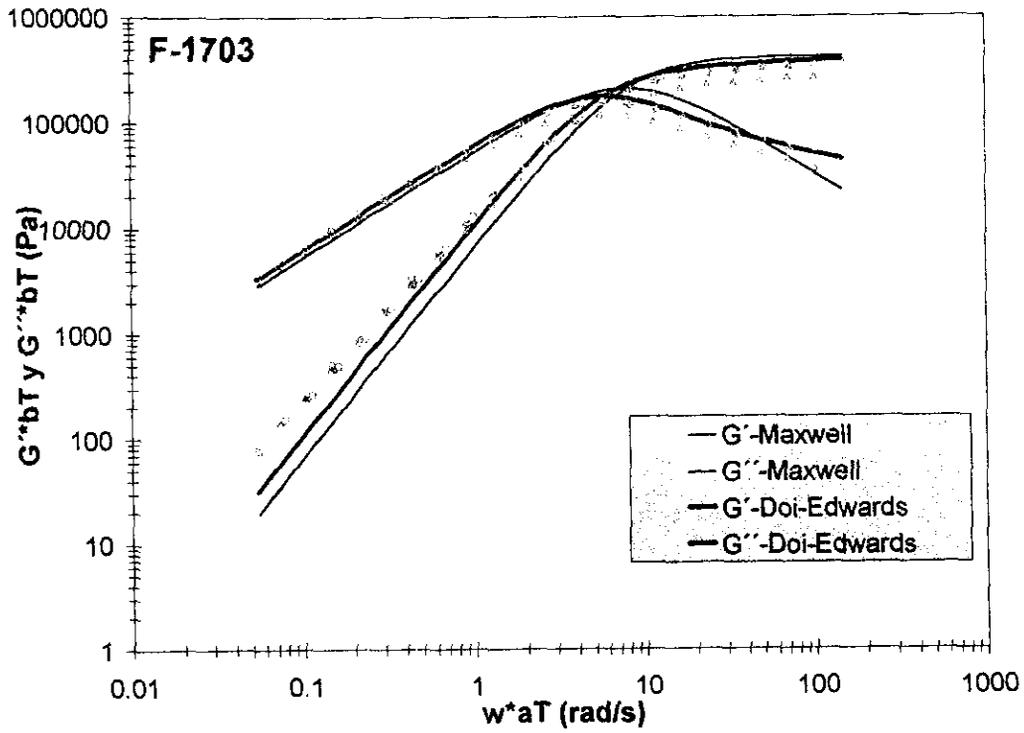


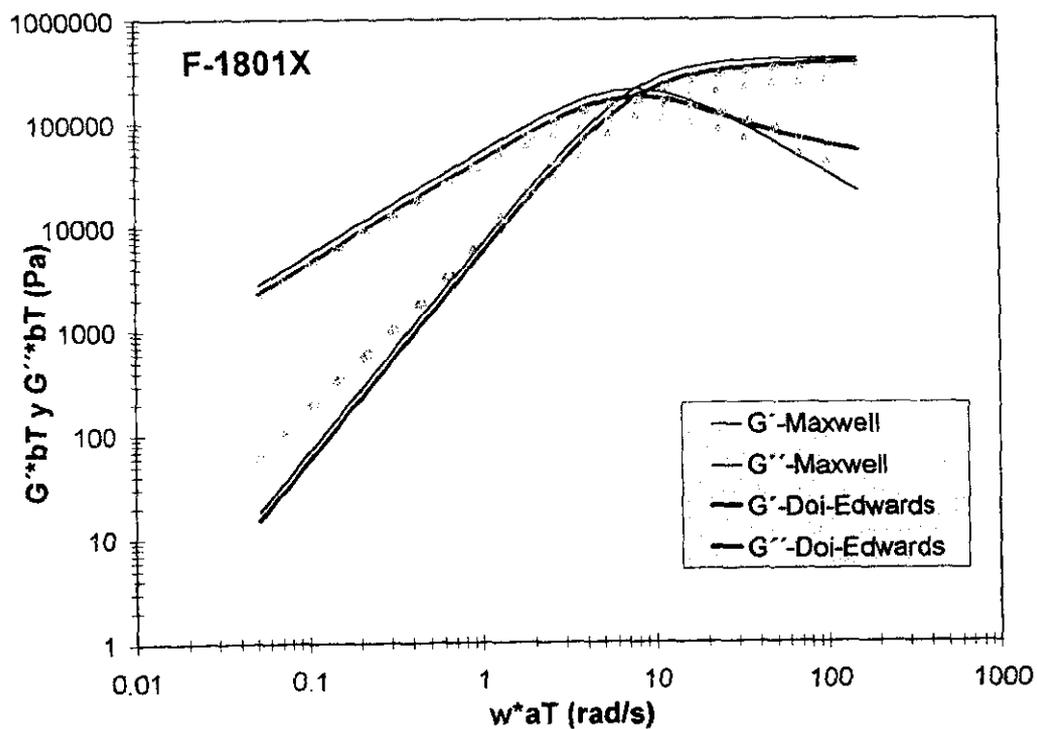
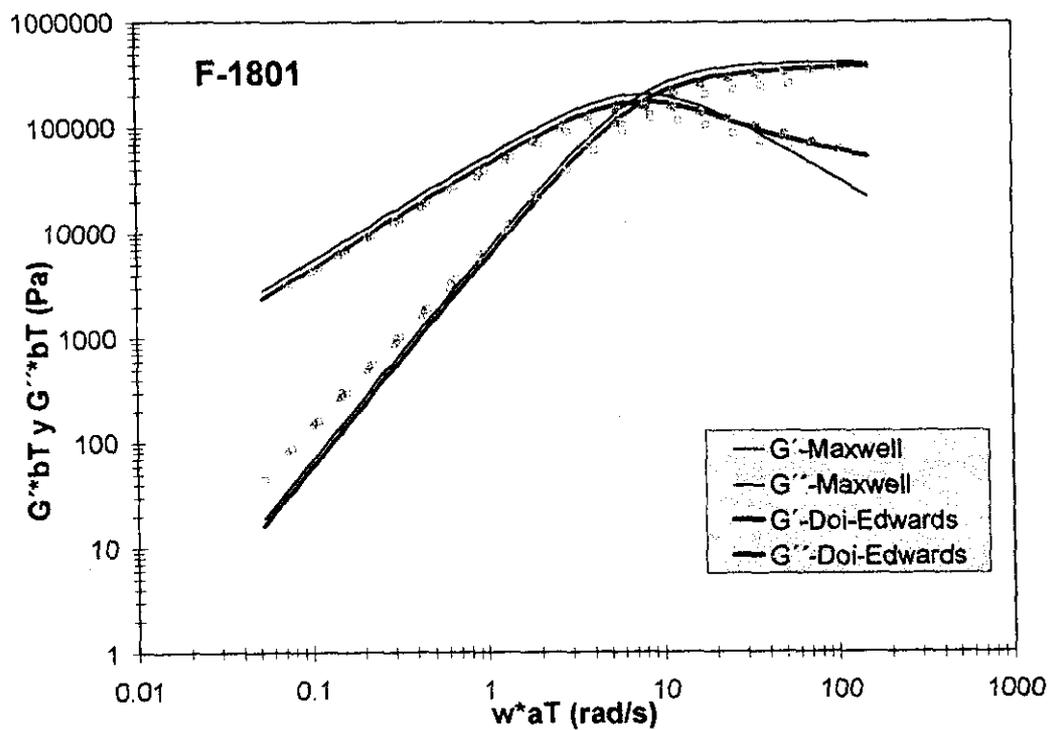


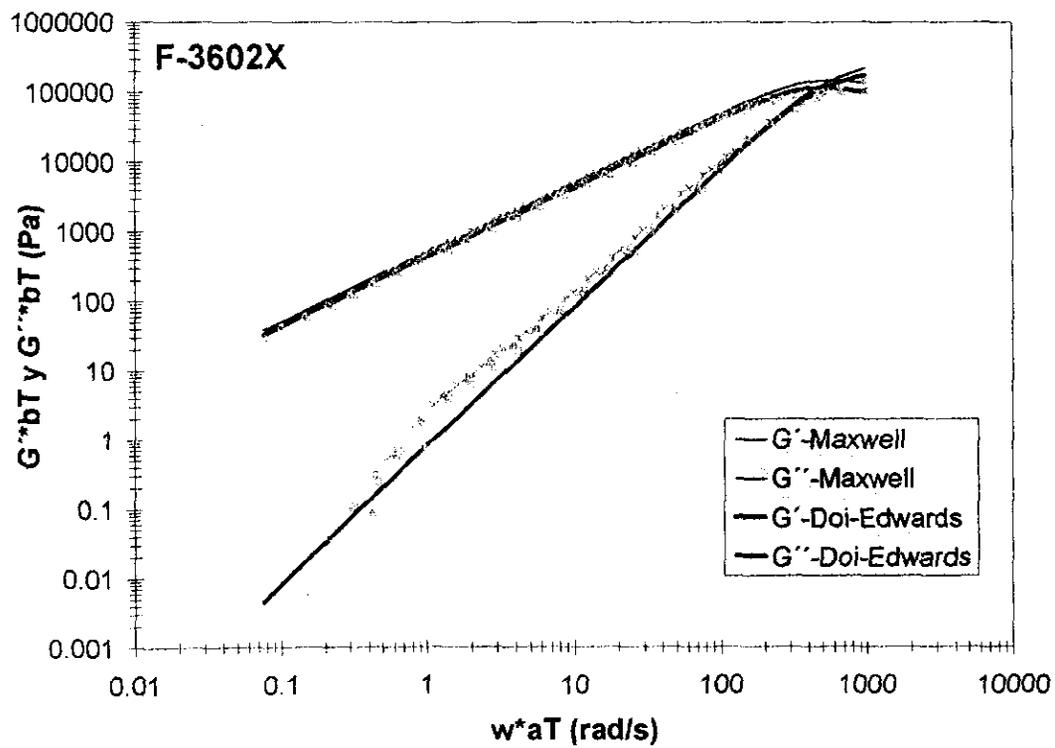
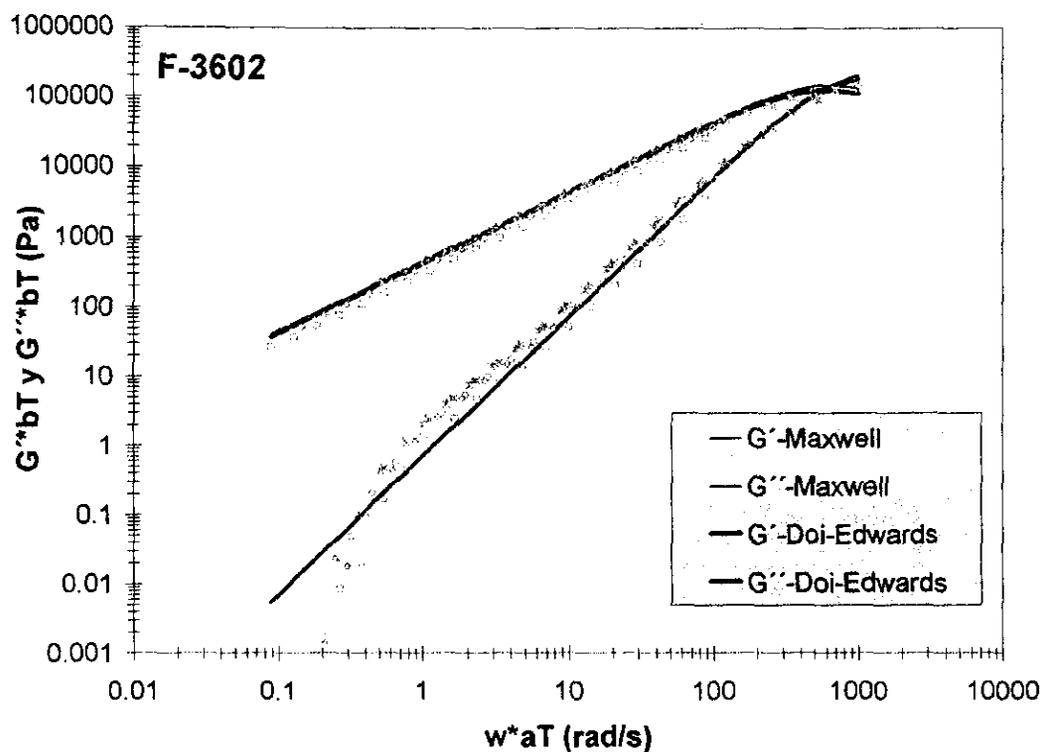


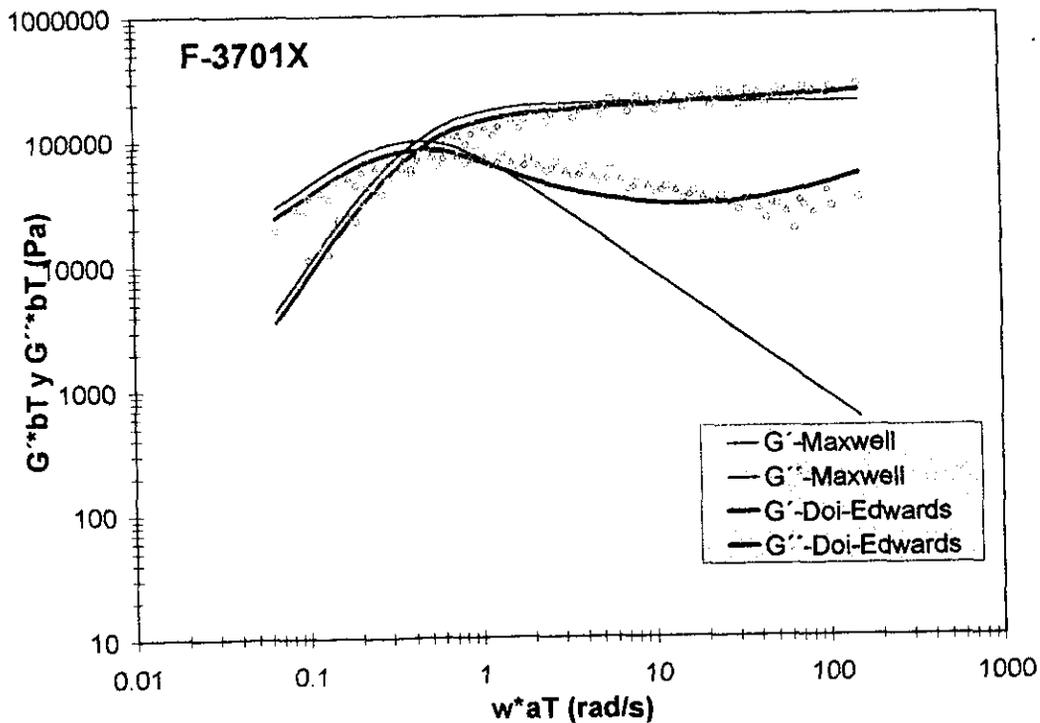
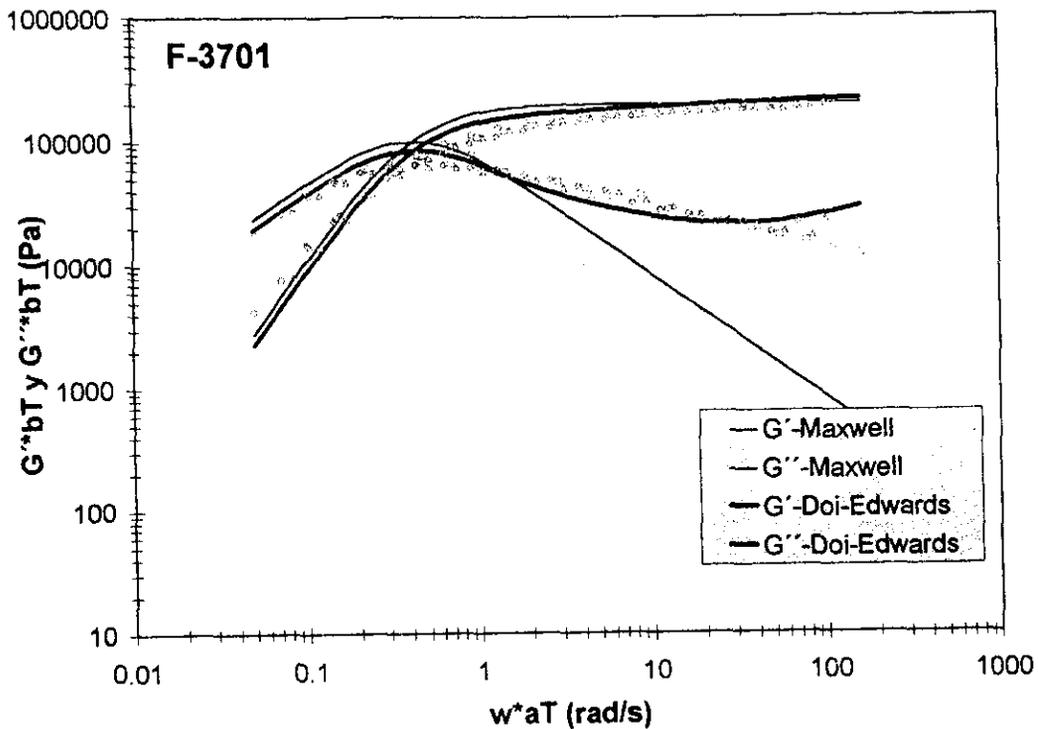
APÉNDICE 2
PREDICCIONES DE LOS MODELOS DE MAXWELL
Y DE DOI-EDWARDS

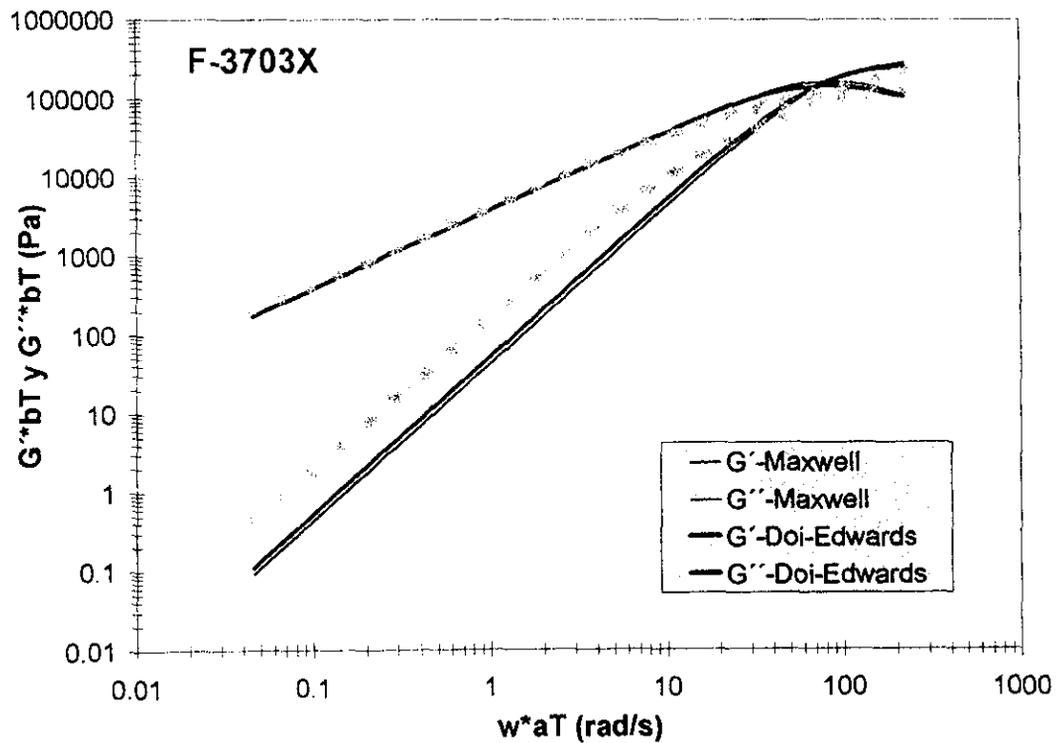
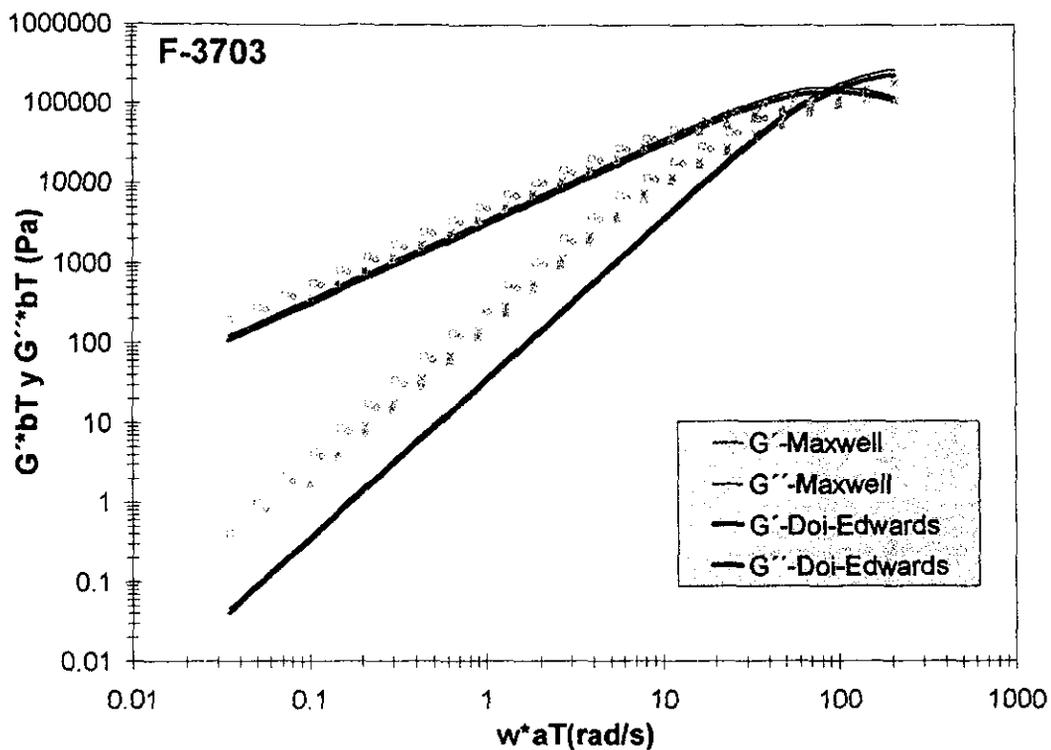


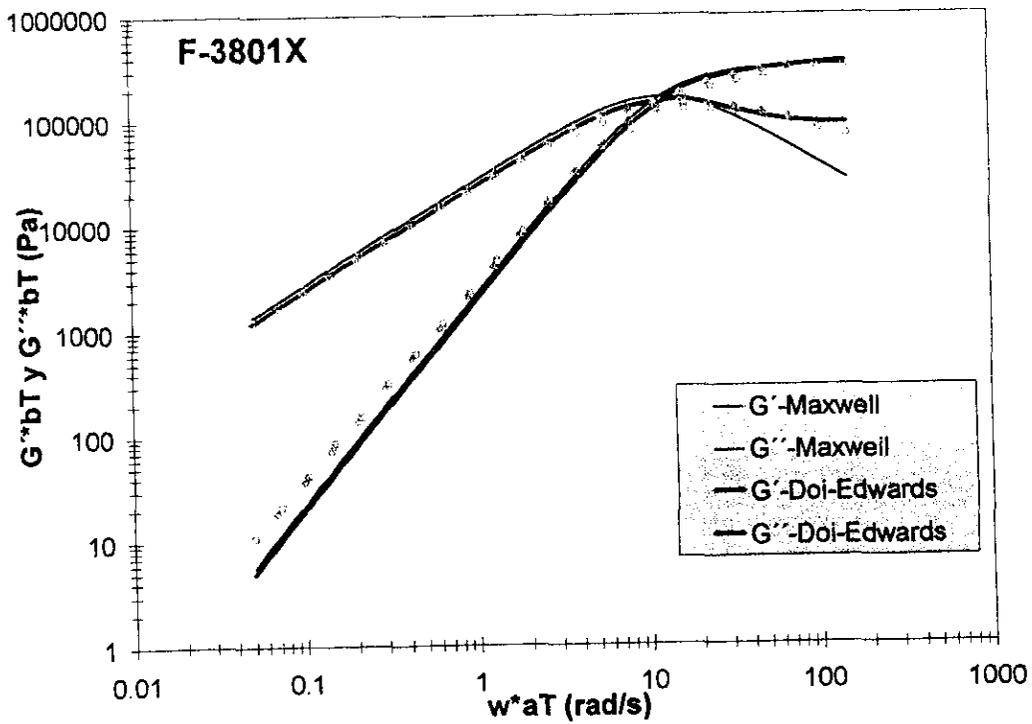
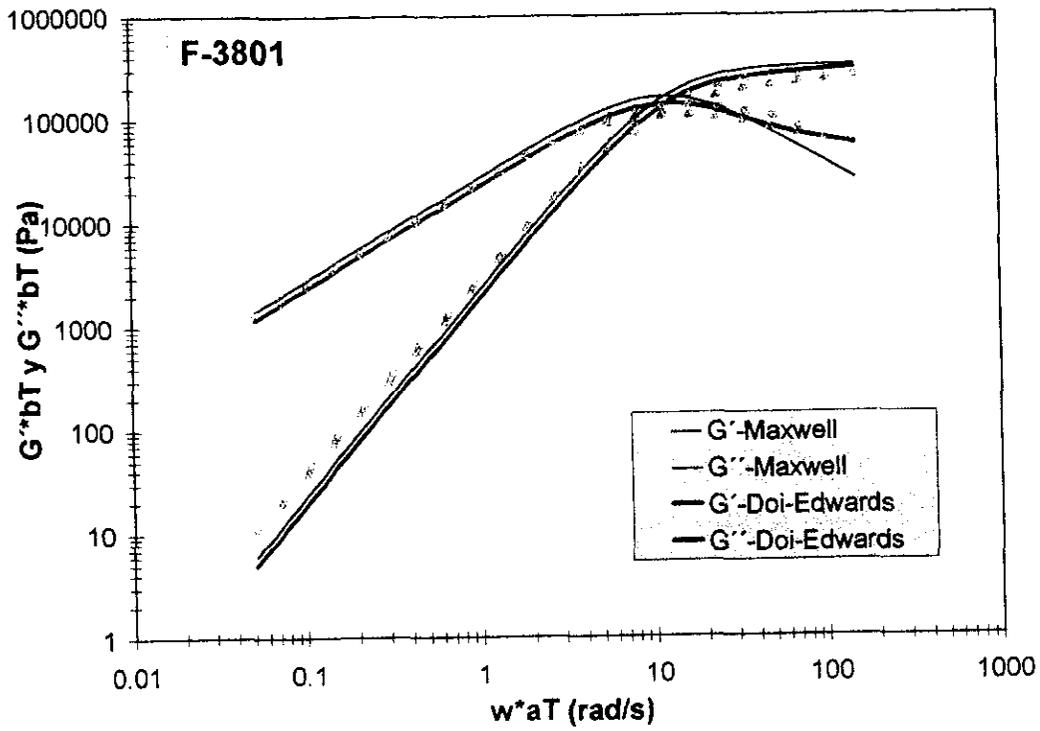


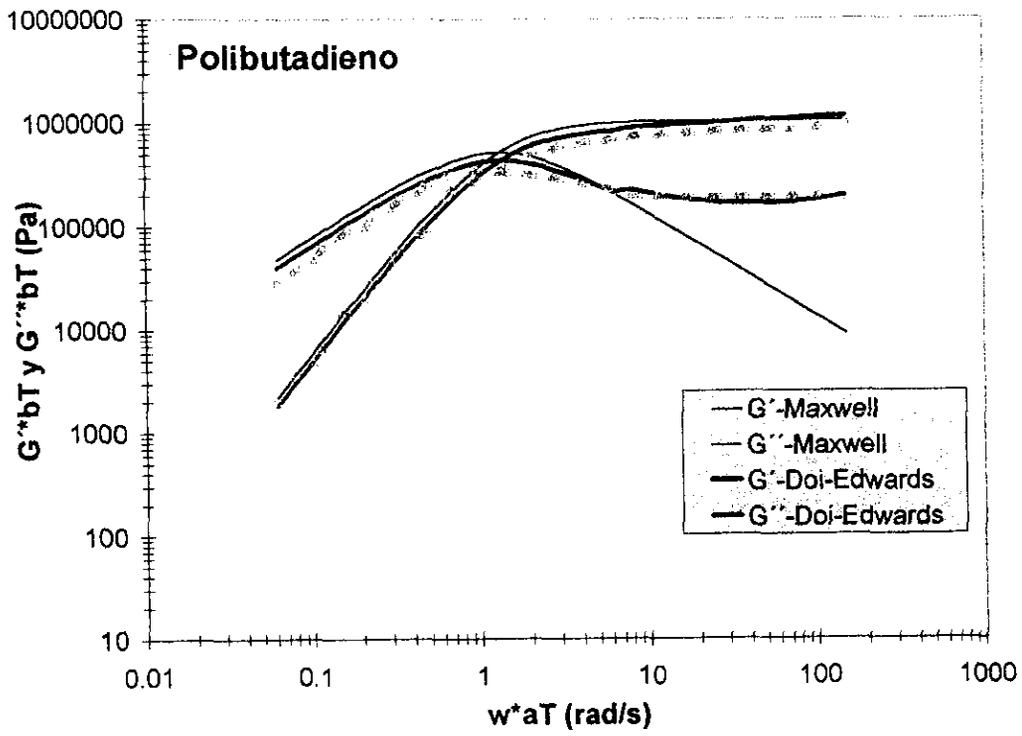




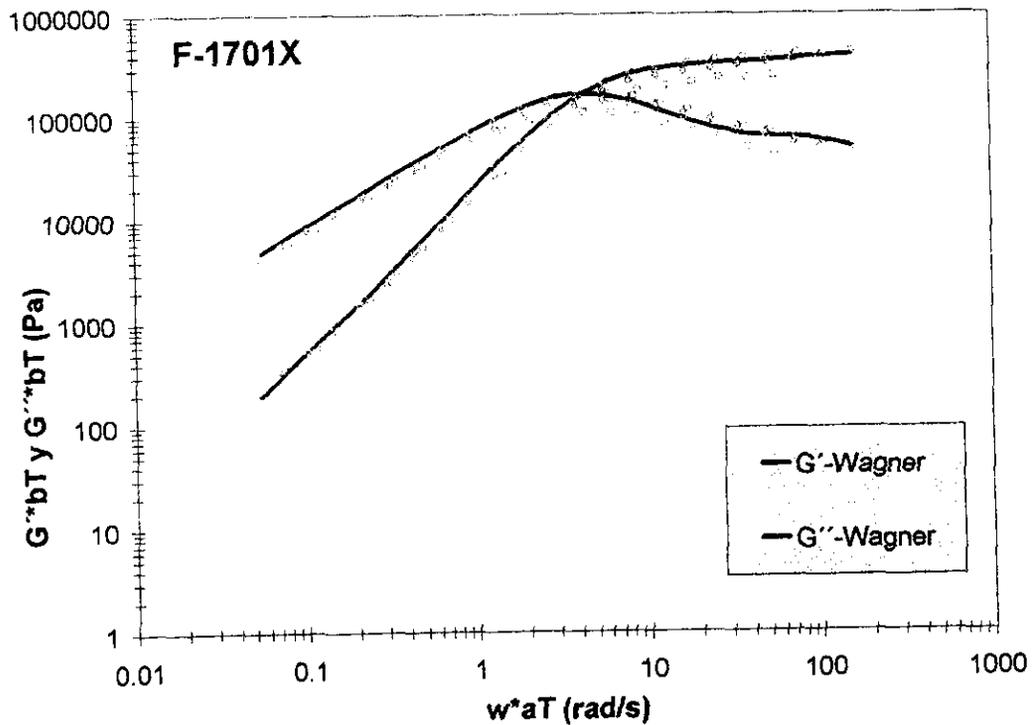
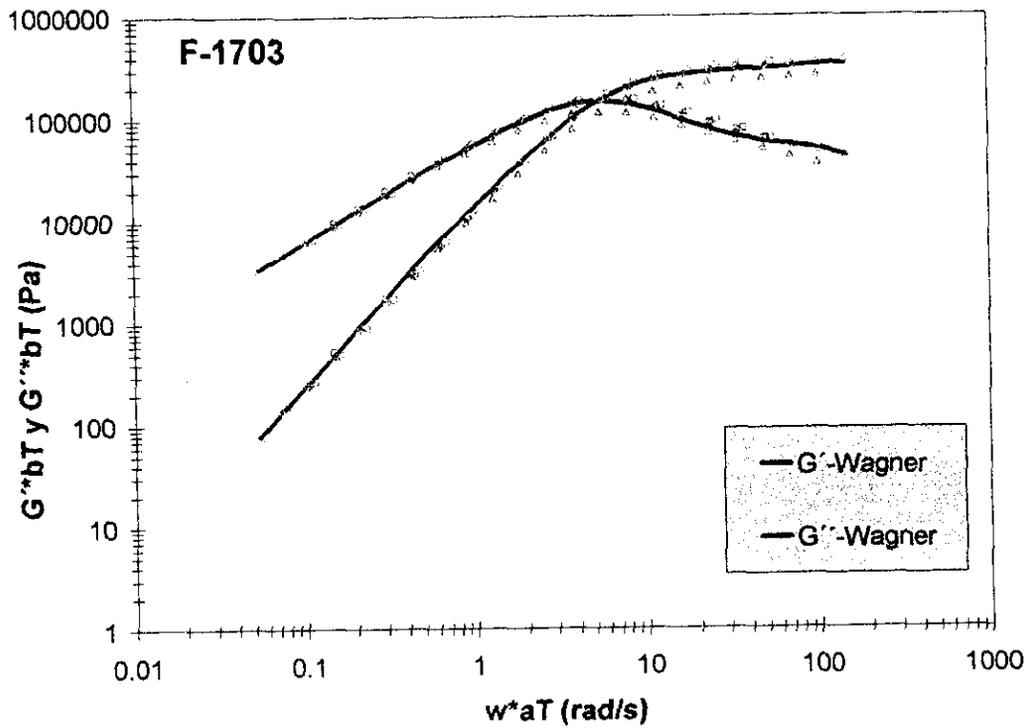


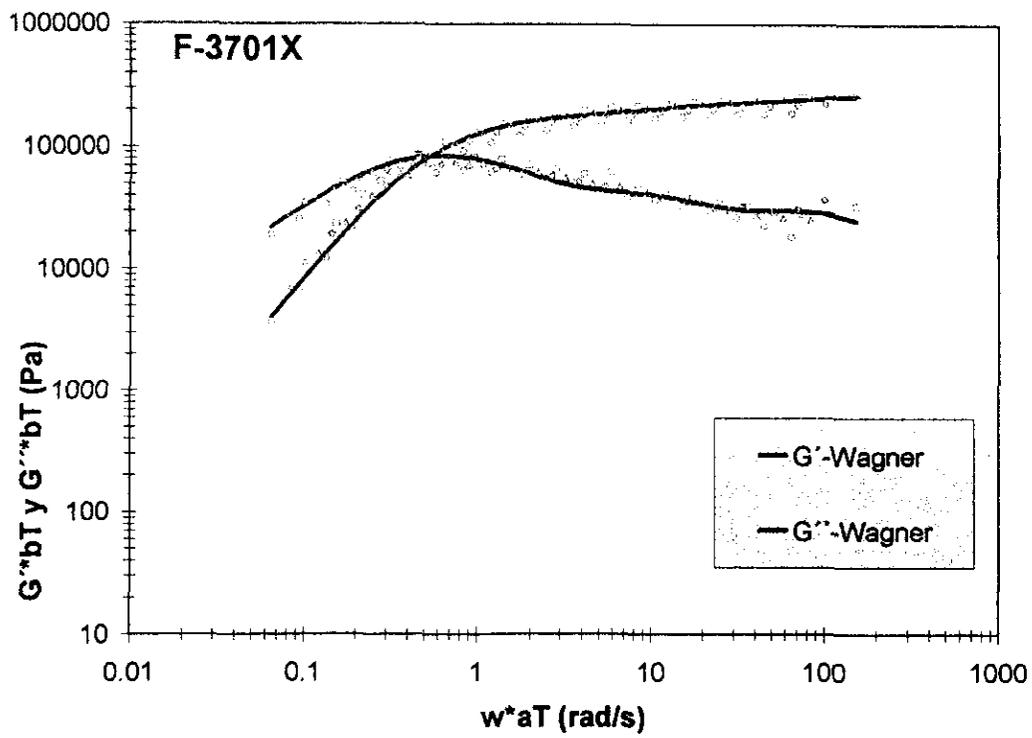
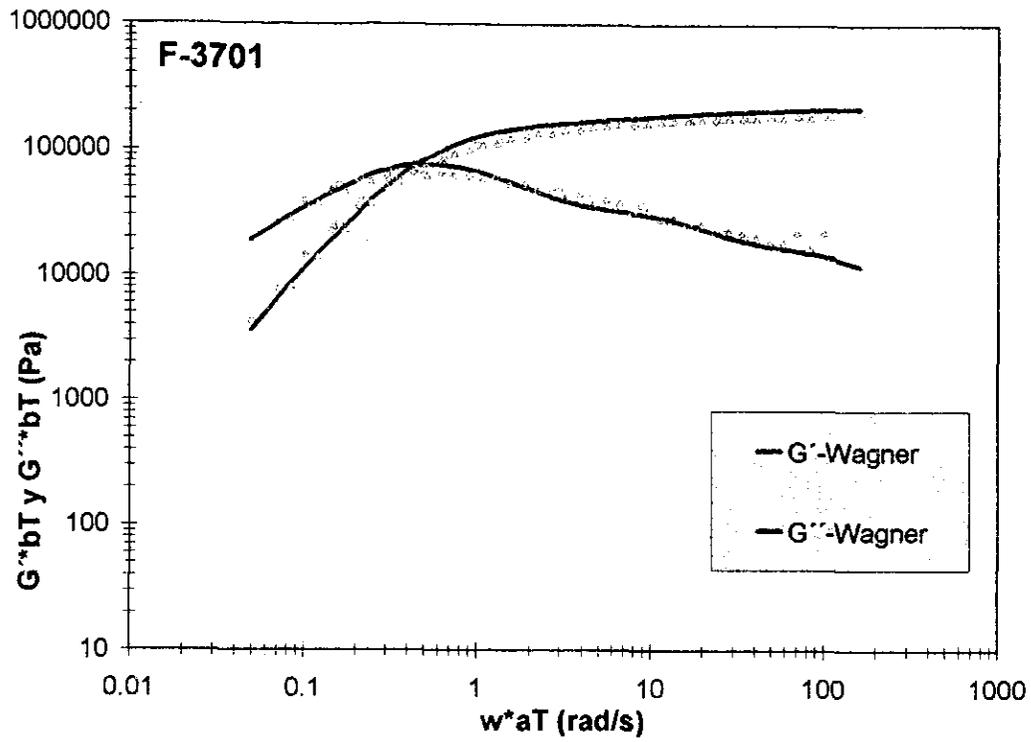


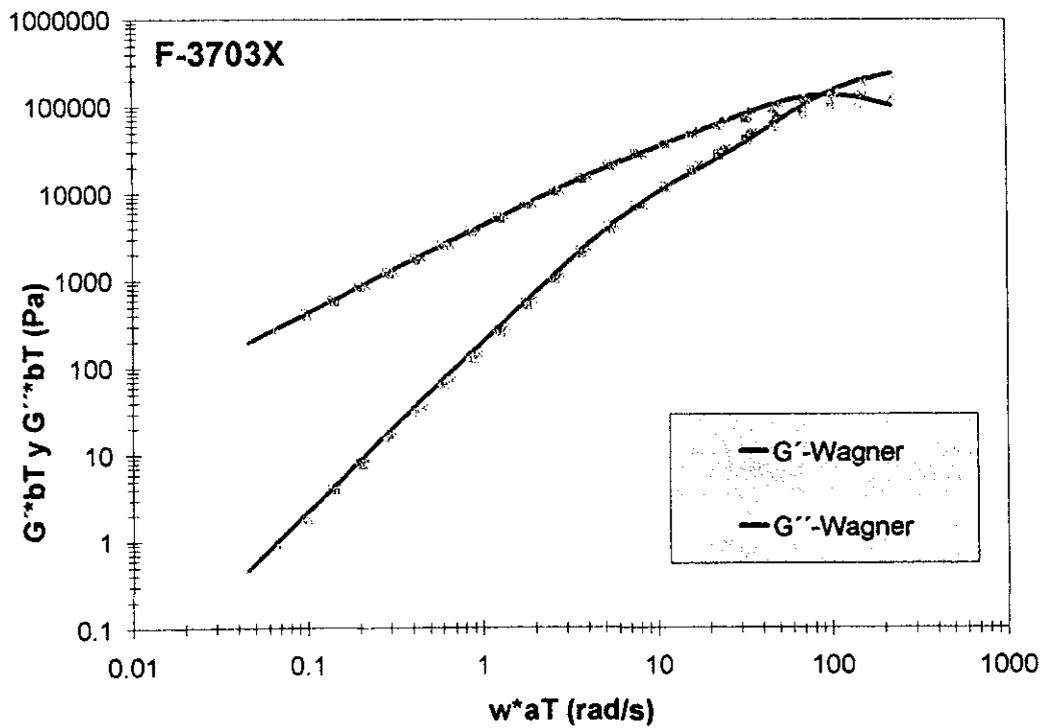
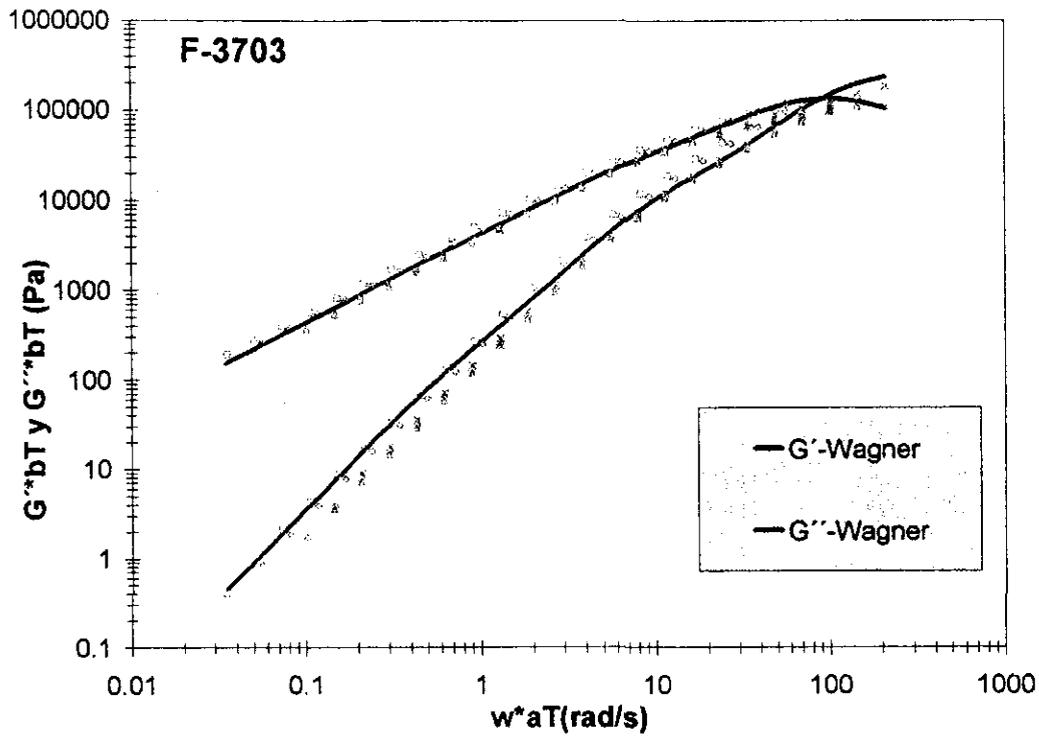


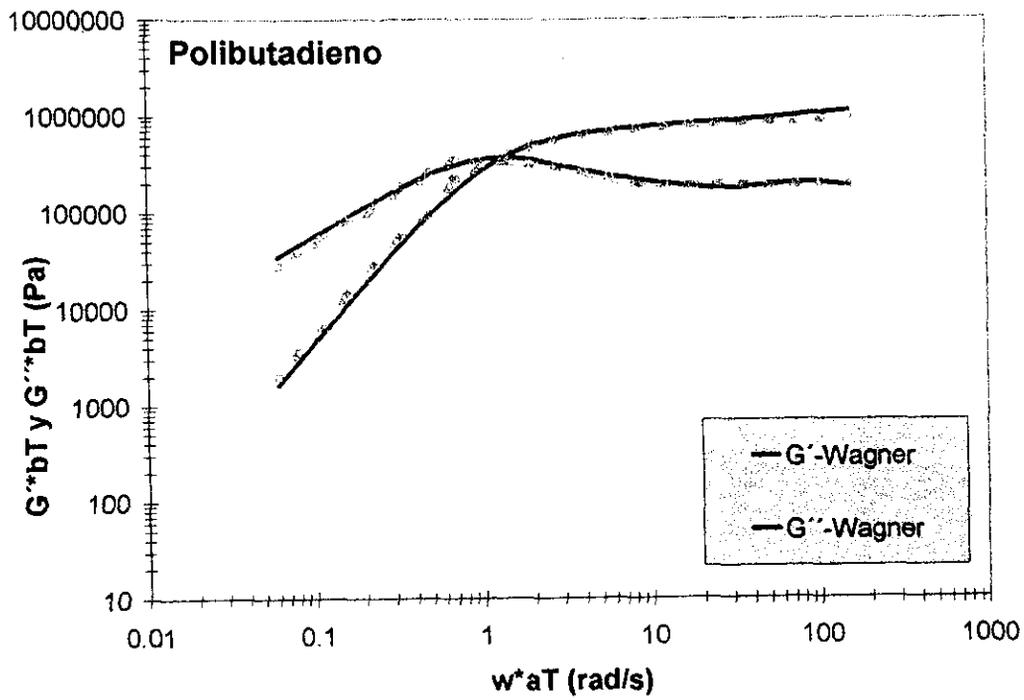


APÉNDICE 3
 PREDICCIONES DEL MODELO DE WAGNER

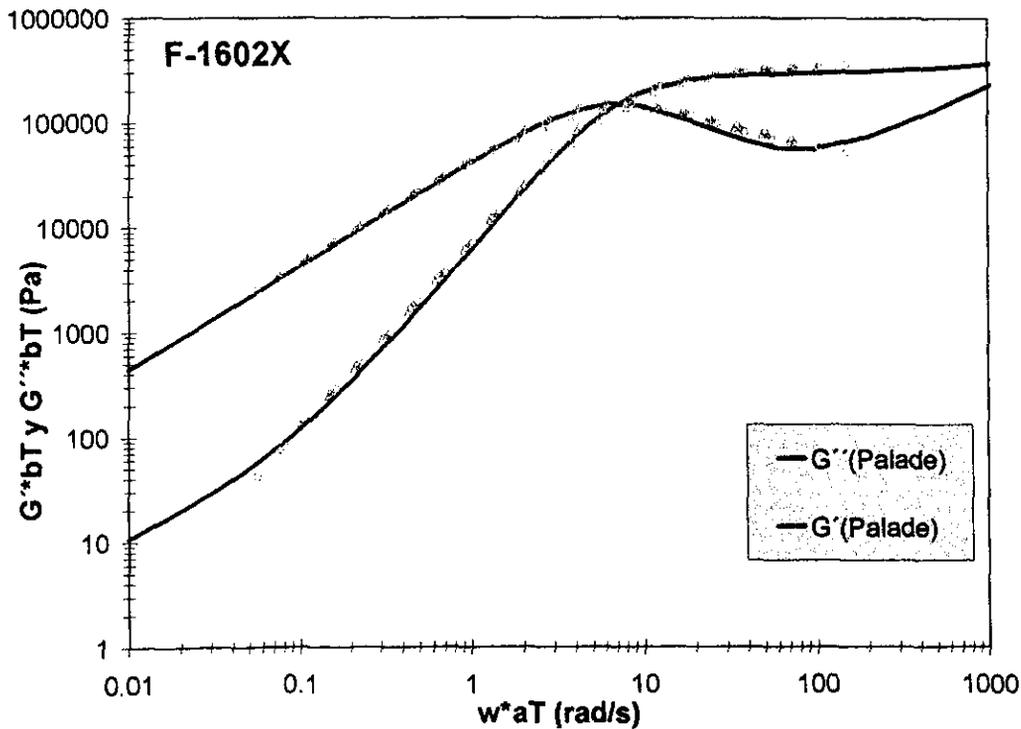
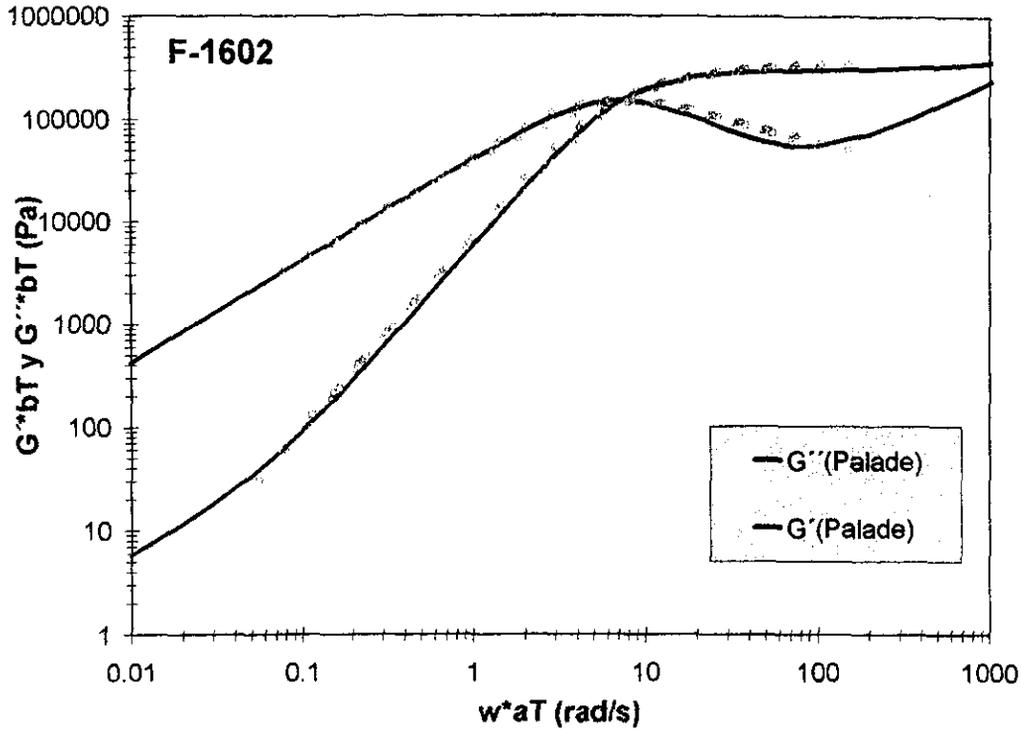


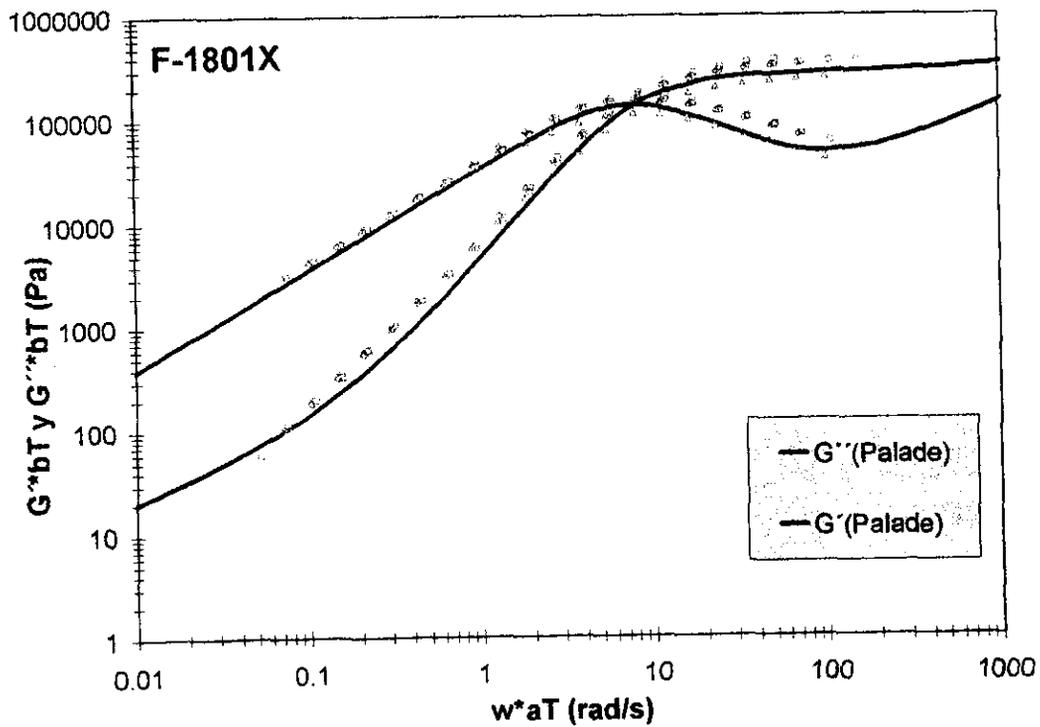
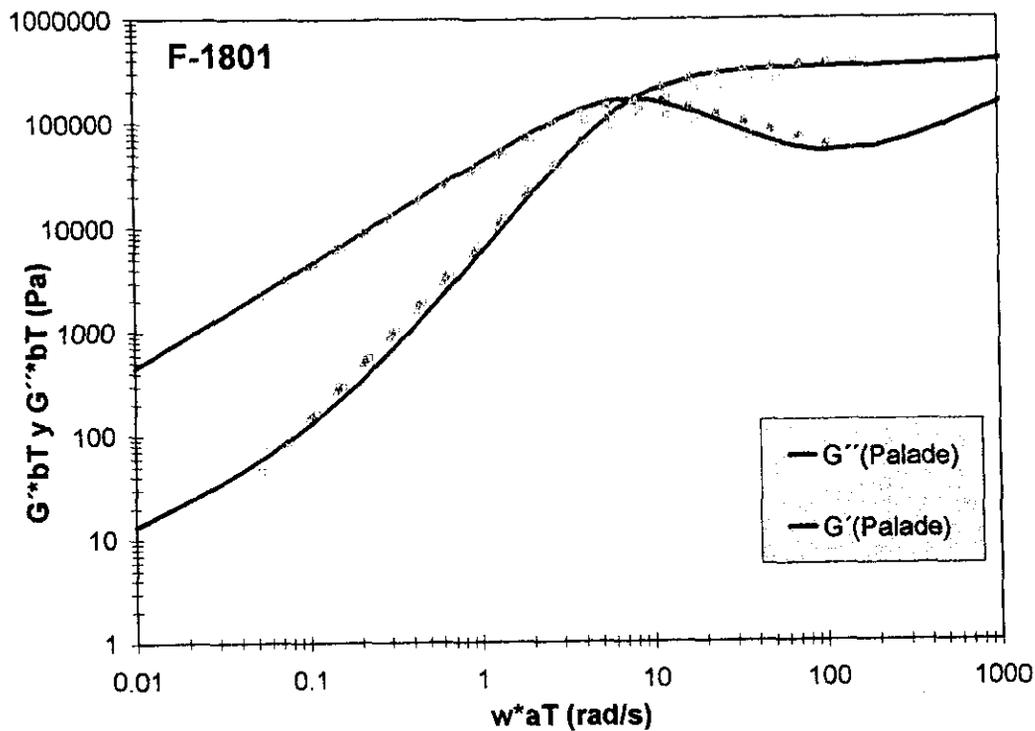


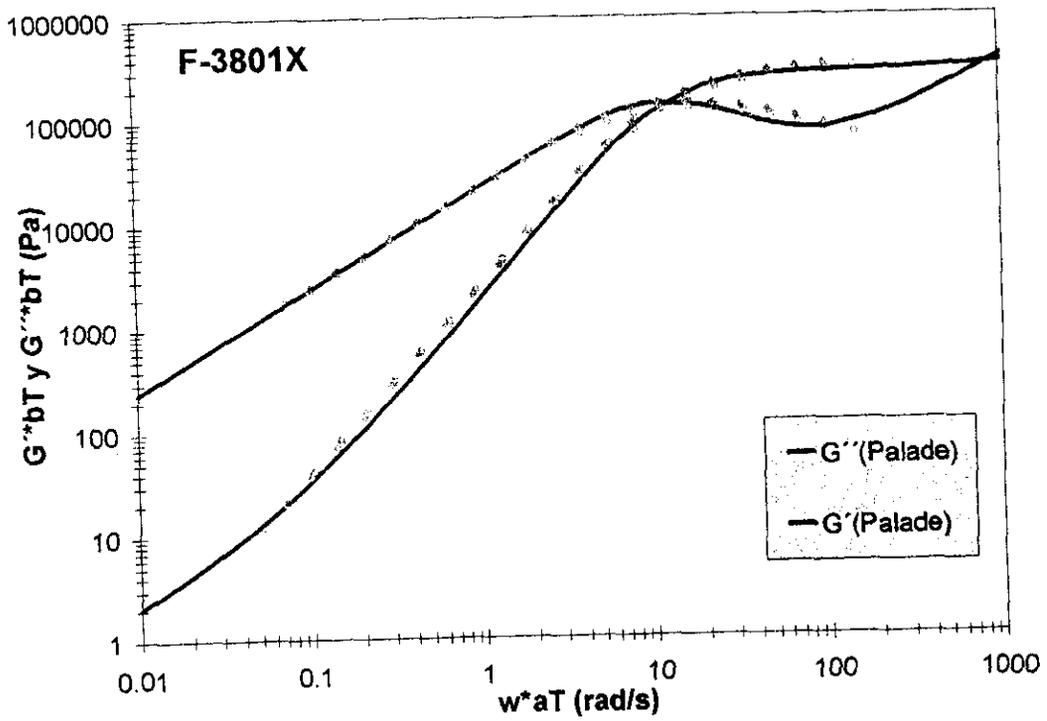
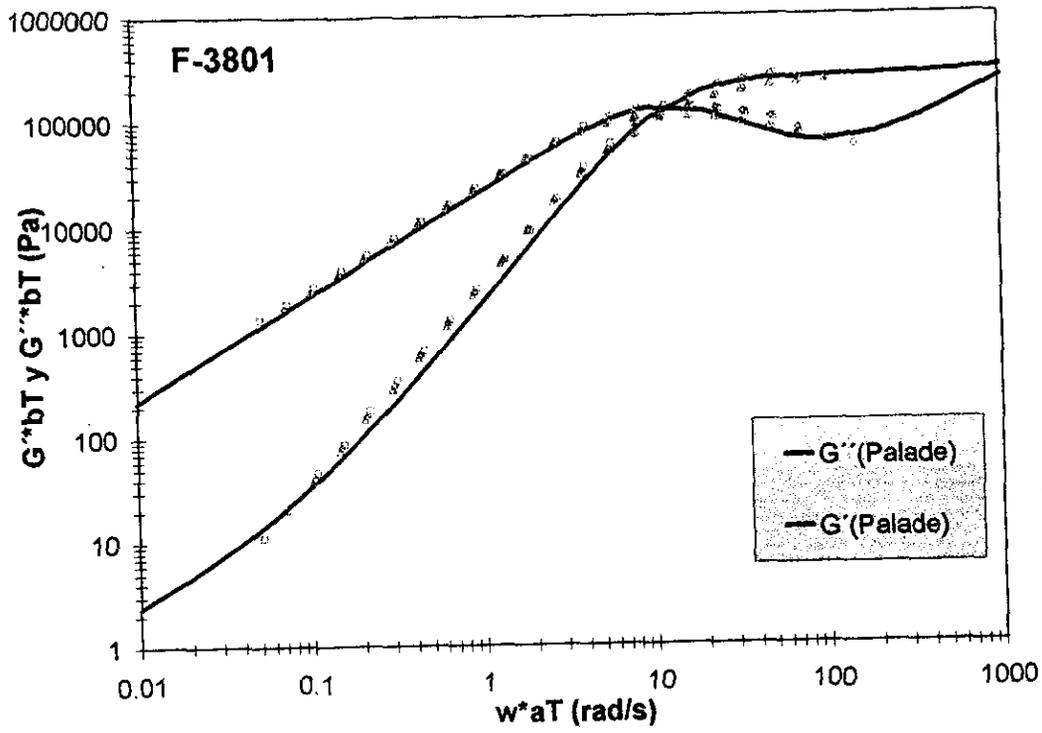


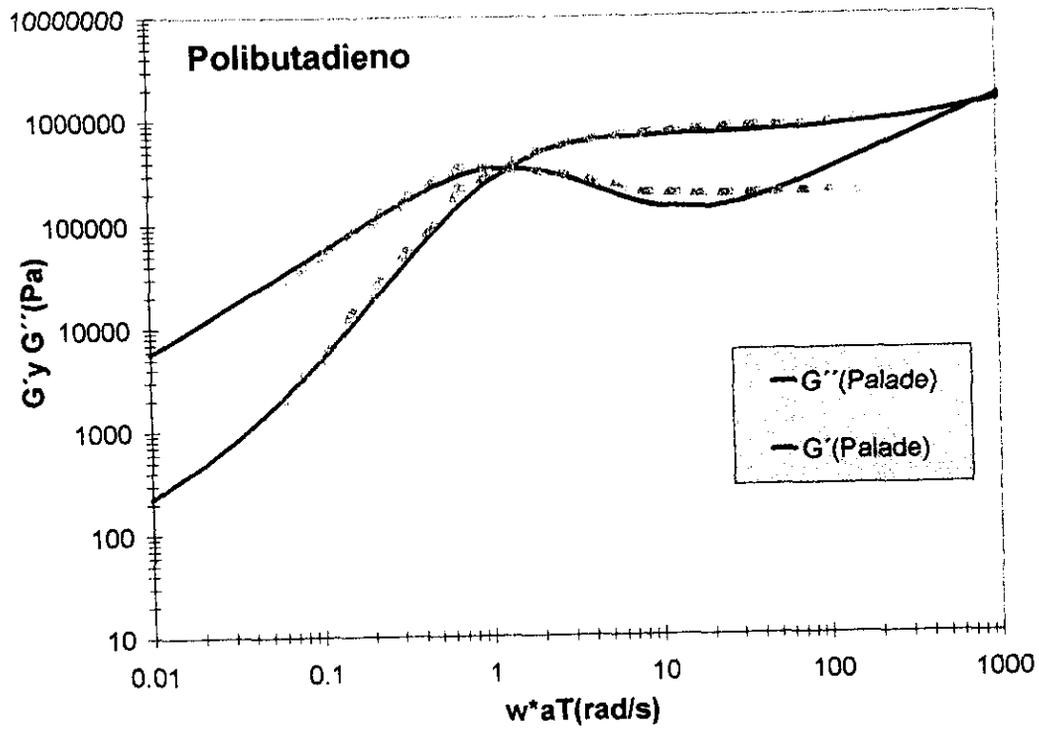


APÉNDICE 4
 PREDICCIONES DEL MODELO DE
 PALADE-VERNEY-ATTANÉ/BSW



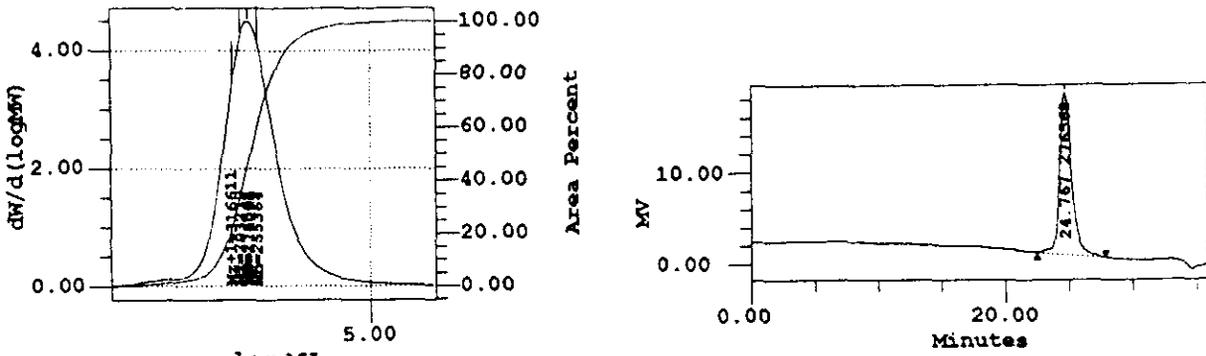






APÉNDICE 5 CROMATOGRAMAS DE GPC

F-1602

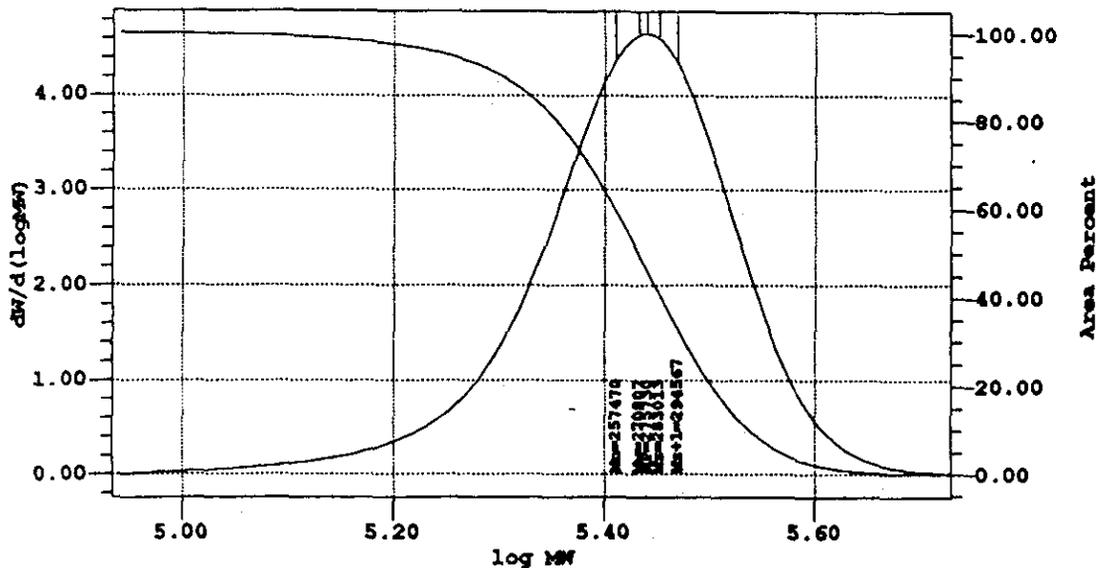


Black: Distribution
 Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g'

Peak Results

Magenta: Cumulative							
#	SampleName	Ret Time (min)	Mn (Daltons)	MP (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mw/Mn
1	F-1602	24.767	255364	276568	274091	293279	1.073

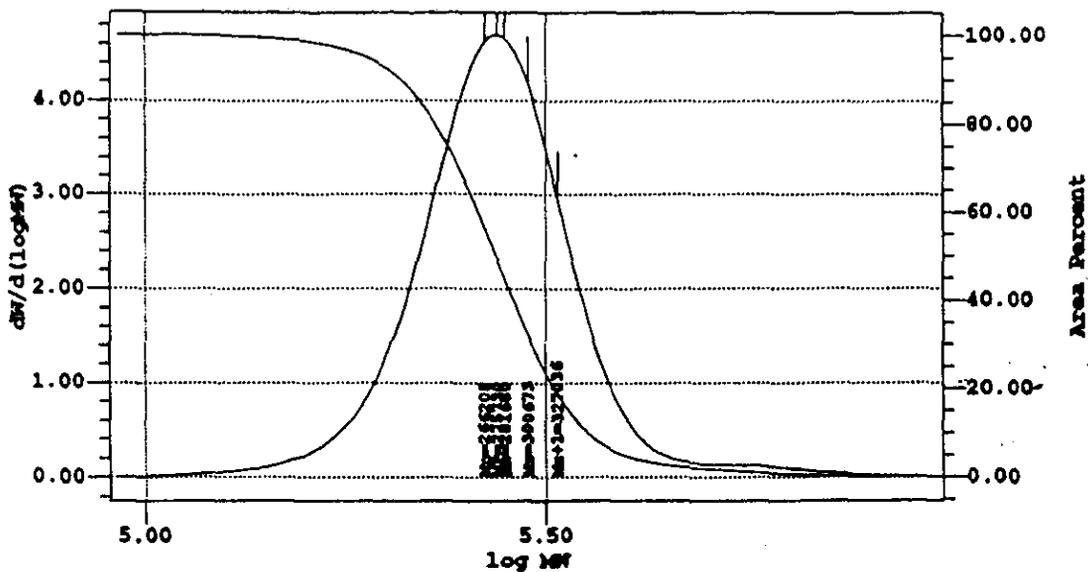
F-1602X



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 275730 Mn: 257470 Mw: 270807 Mz: 283013 Mz+1: 294567
 Polydispersity: 1.051803 Mz/Mw: 1.045072 Mz+1/Mw: 1.087734
 Dist Name:

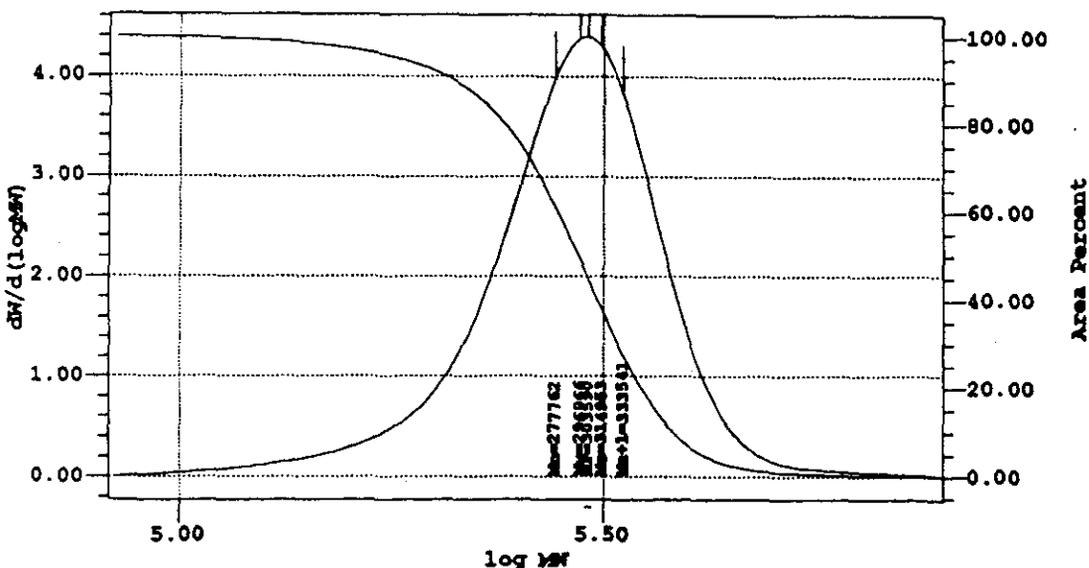
F-1703



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 275730 Mn: 266208 Mw: 281680 Mz: 300673 Mz+1: 327036
 Polydispersity: 1.058117 Mz/Mw: 1.067431 Mz+1/Mw: 1.161021
 Dist Name: F1703

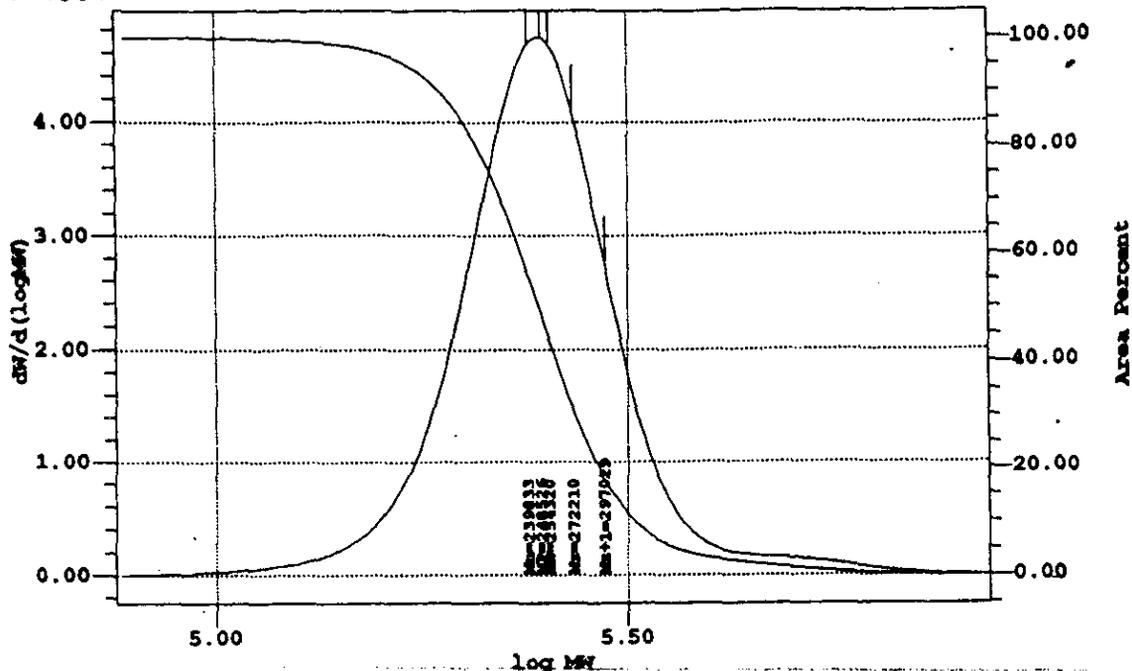
F-1701X



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

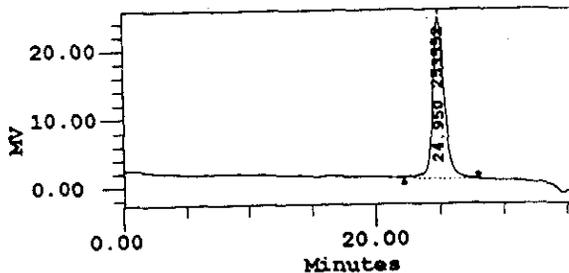
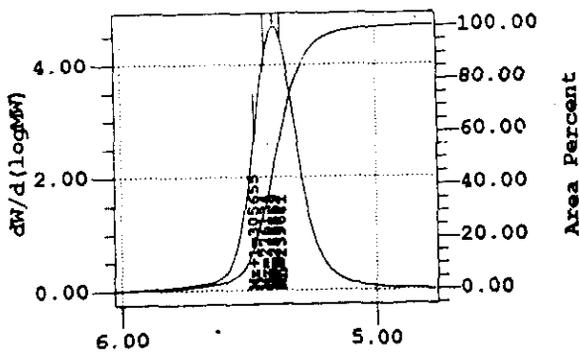
MP: 303590 Mn: 277762 Mw: 296966 Mz: 314953 Mz+1: 333541
 Polydispersity: 1.069138 Mz/Mw: 1.060569 Mz+1/Mw: 1.123162
 Dist Name:

F-1801



MP: 248526 Mn: 239833 Mw: 254320 Mz: 272210 Mz+1: 297029
 Polydispersity: 1.060404 Mz/Mw: 1.070347 Mz+1/Mw: 1.167937
 Dist Name: F1801 Retention Time: 24.833

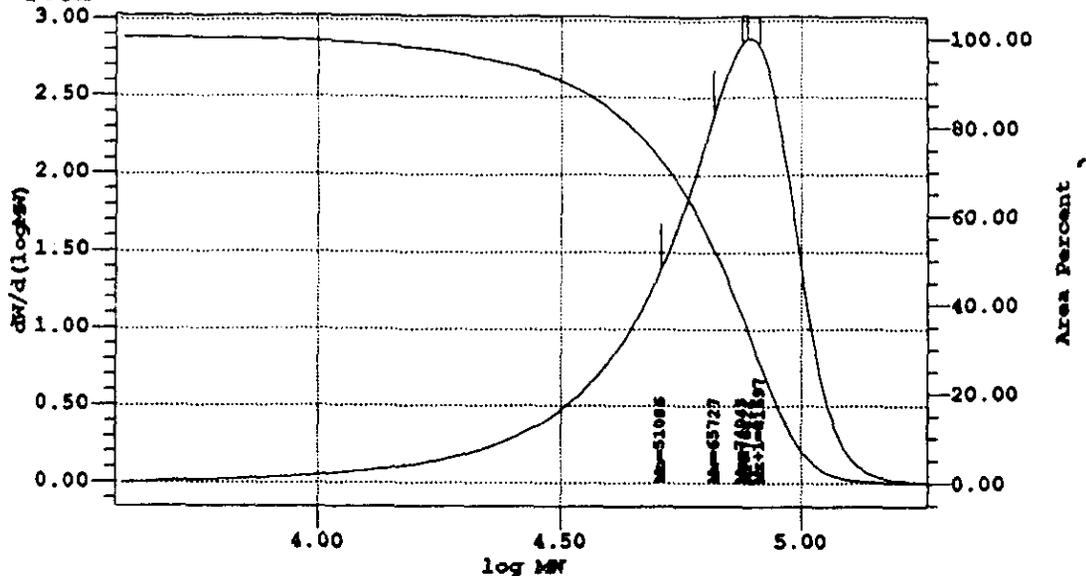
F-1801X



Black: Distribution
 Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g'
 Moments: Cumulative
 Peak Results

#	SampleName	Ret Time (min)	Mn (Daltons)	MP (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mw/Mn
1	F-1801X	24.950	239681	253552	256369	276134	1.070

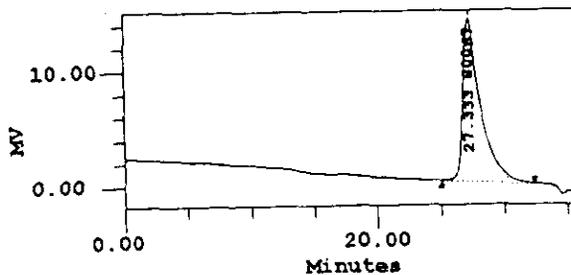
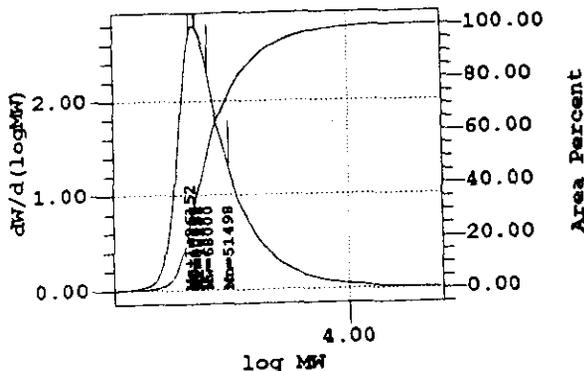
F-3602



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

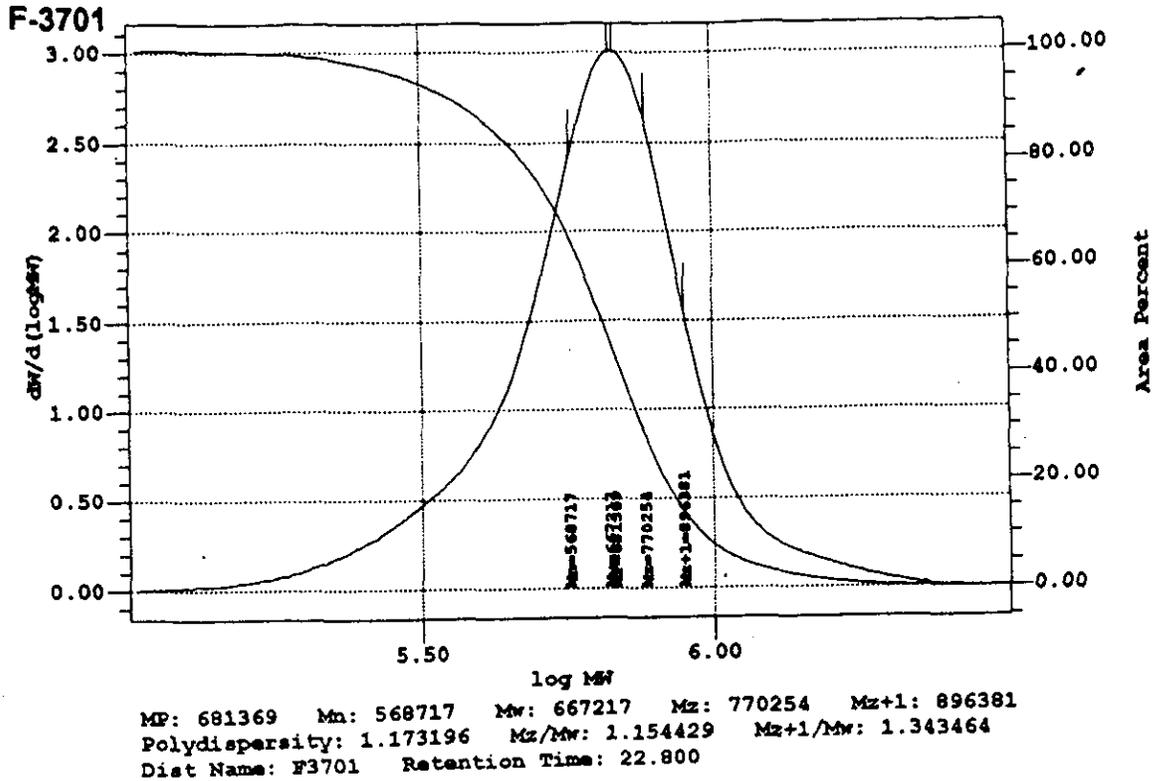
MP: 76822 Mn: 51086 Mw: 65727 Mz: 74943 Mz+1: 81697
 Polydispersity: 1.286589 Mz/Mw: 1.140215 Mz+1/Mw: 1.242975
 Dist Name: F3602 Retention Time: 27.233

F-3602X

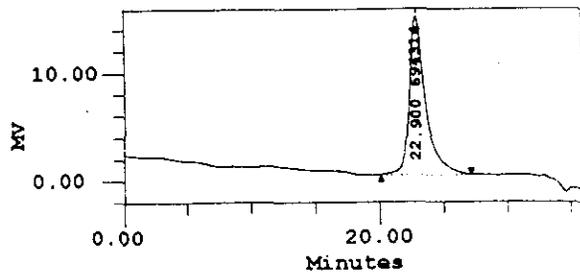
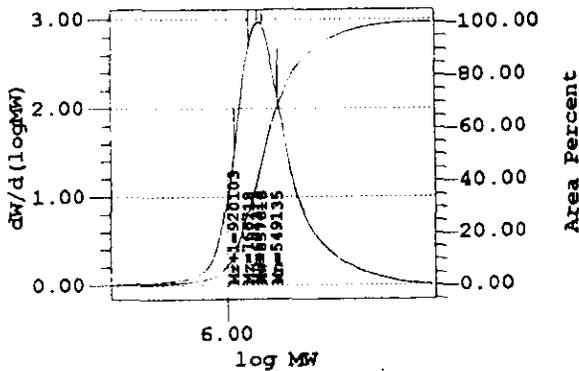


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' *Peak Results*

Magenta: Cumulative							
#	SampleName	Ret Time (min)	Mn (Daltons)	MP (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mw/Mn
1	F-3602X	27.333	51498	80067	68000	78288	1.320



F-3701X

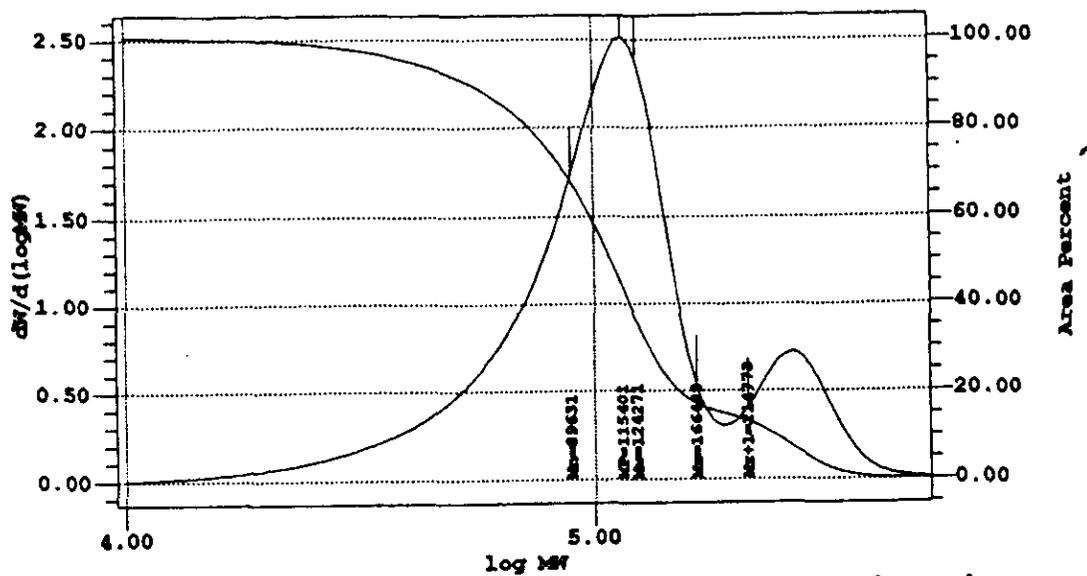


Black: Distribution
 Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g'

Peak Results

Moments: Cumulative							
#	SampleName	Ret Time (min)	Mn (Daltons)	MP (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mw/Mn
1	F-3701X	22.900	549135	694314	657616	766718	1.198

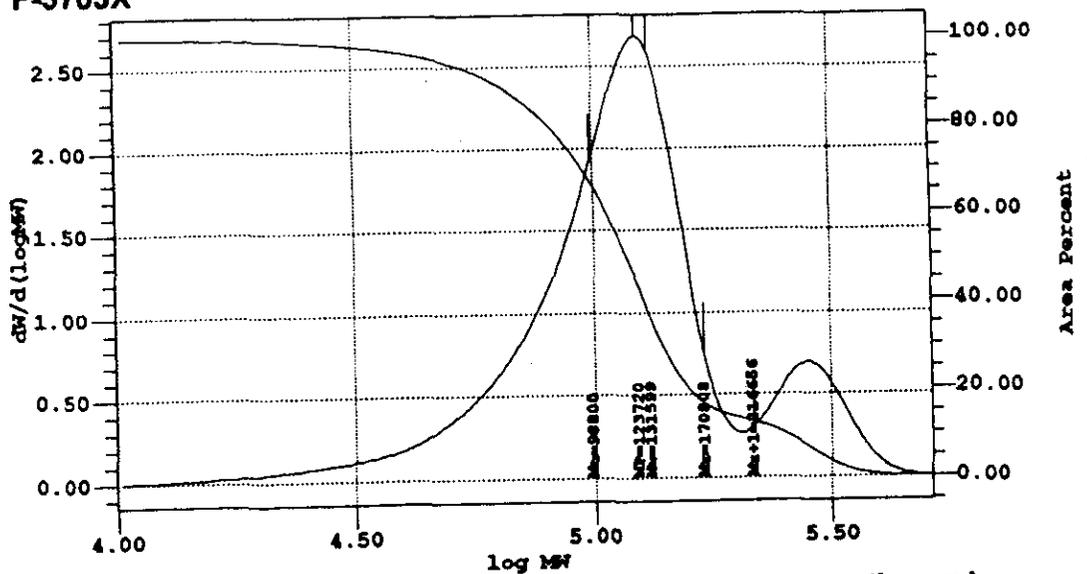
F-3703



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 115401 Mn: 89631 Mw: 124271 Mz: 166488 Mz+1: 214773
 Polydispersity: 1.386477 Mz/Mw: 1.339714 Mz+1/Mw: 1.728261
 Dist Name: F3703 Retention Time: 26.483

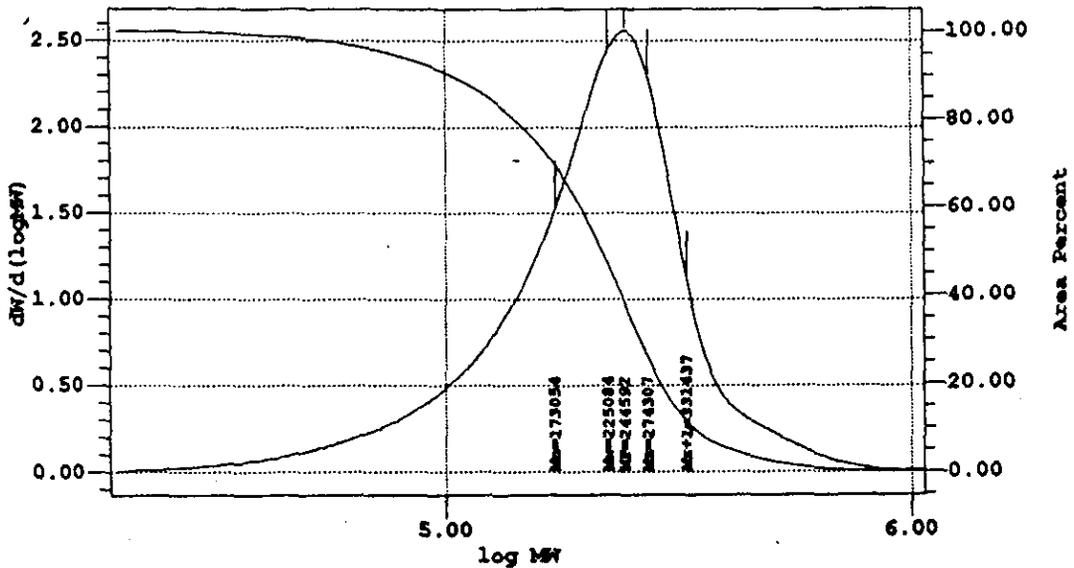
F-3703X



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 123720 Mn: 98800 Mw: 131599 Mz: 170808 Mz+1: 216656
 Polydispersity: 1.331970 Mz/Mw: 1.297941 Mz+1/Mw: 1.646330
 Dist Name: F3703X Retention Time: 26.283

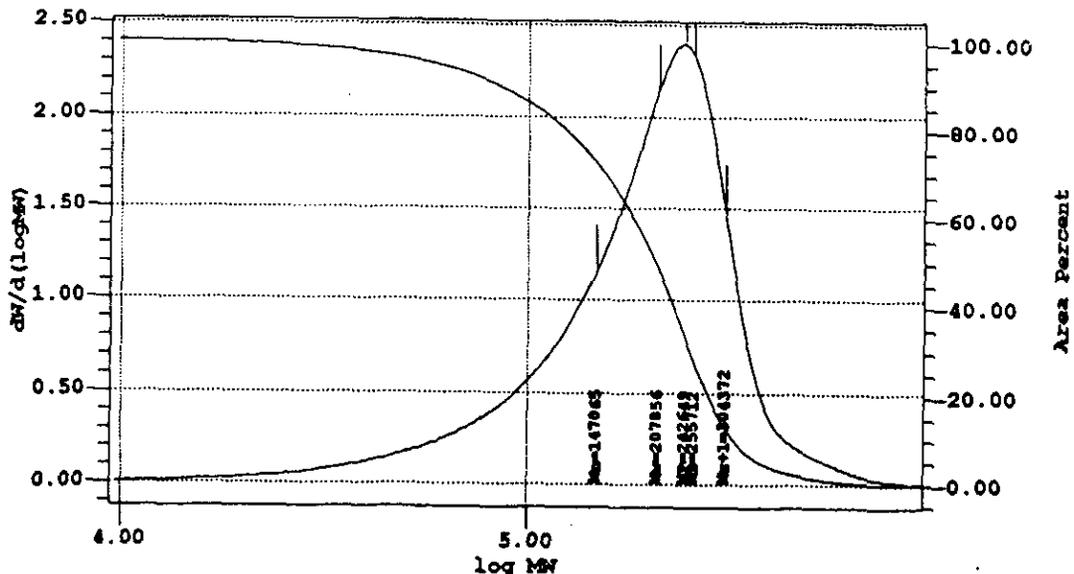
F-3801



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 244592 Mn: 173054 Mw: 225084 Mz: 274307 Mx+1: 331437
 Polydispersity: 1.300658 Mz/Mw: 1.218688 Mx+1/Mw: 1.472501
 Dist Name: F3801 Retention Time: 24.867

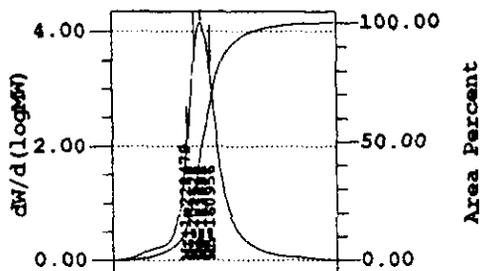
F-3801X



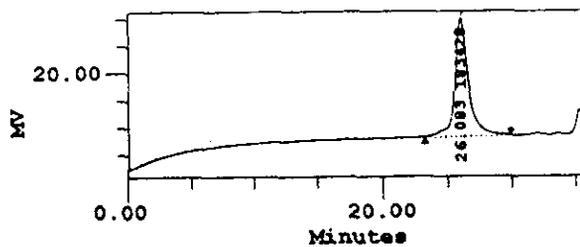
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 242649 Mn: 147065 Mw: 207856 Mz: 255712 Mx+1: 304372
 Polydispersity: 1.413366 Mz/Mw: 1.230236 Mx+1/Mw: 1.464338
 Dist Name: F3801X Retention Time: 24.883

POLIBUTADIENO



log MW
 Black: Distribution
 Light Red: Theoretical
 Green: Observed Cyan: Fitted
 Blue: g' Magenta: Cumulative

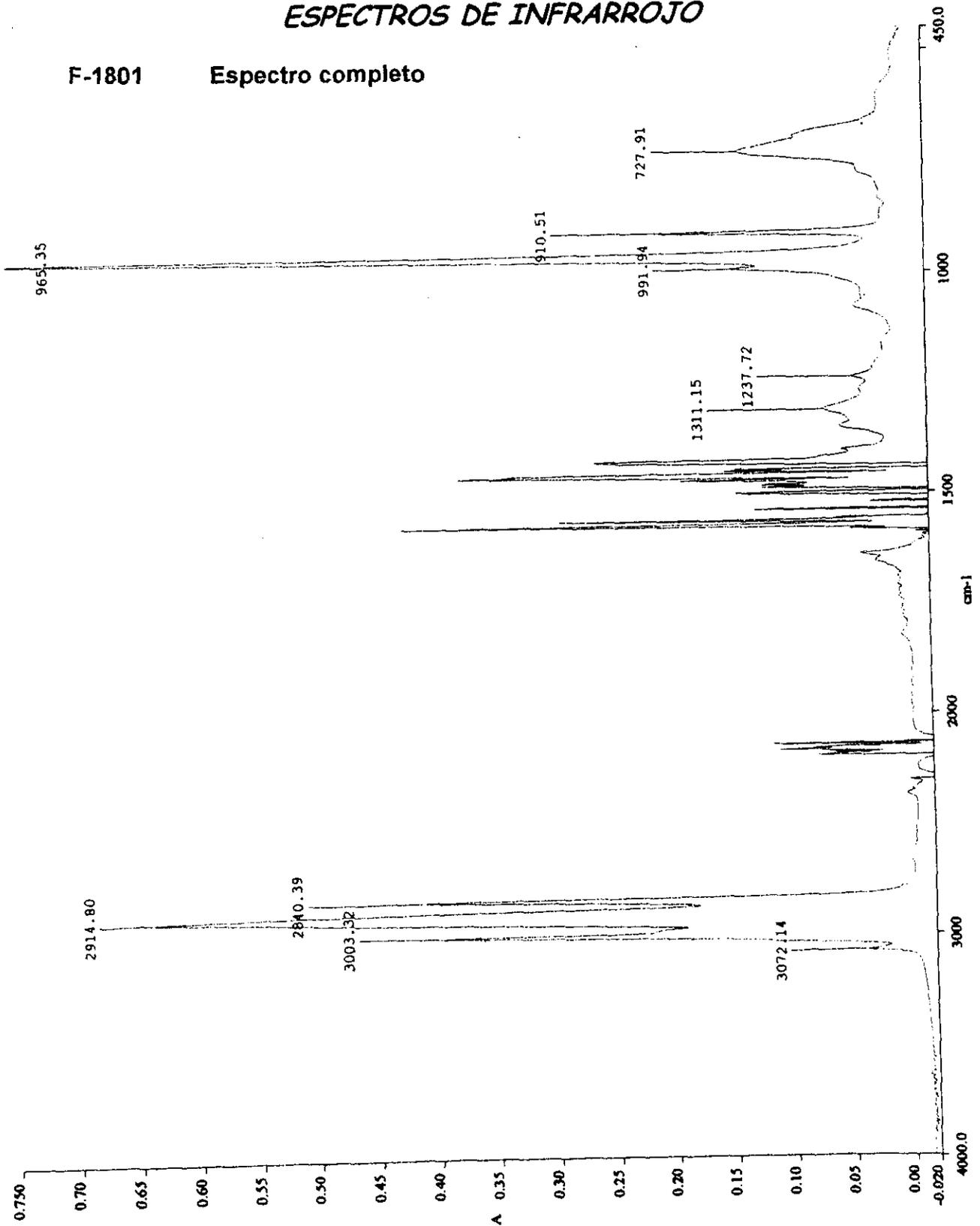


Peak Results

#	SampleName	Ret Time (min)	Mn (Daltons)	MP (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mw/Mn
1	BL1	26.083	160956	183428	182082	202628	1.131

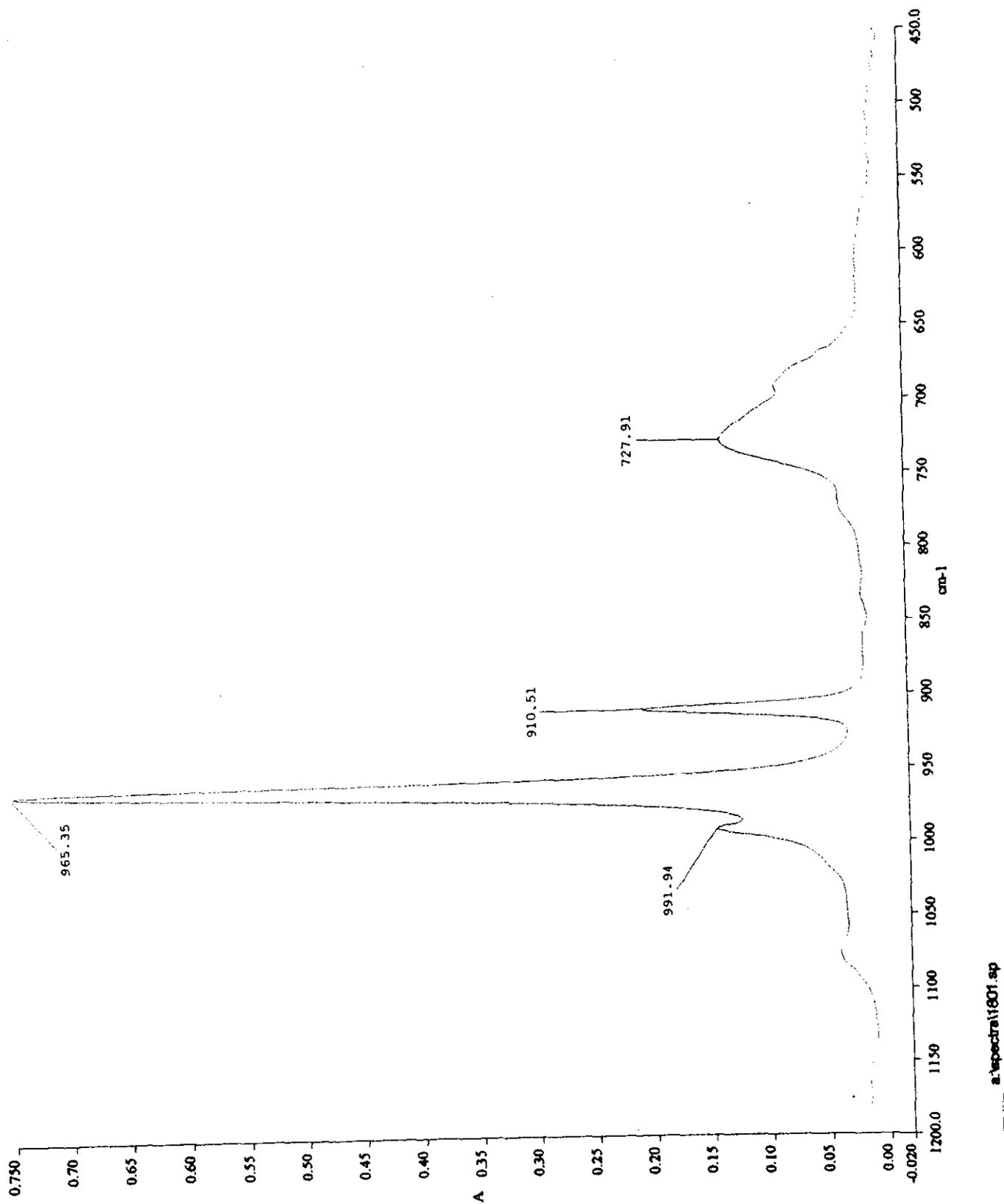
APÉNDICE 6 ESPECTROS DE INFRARROJO

F-1801 Espectro completo

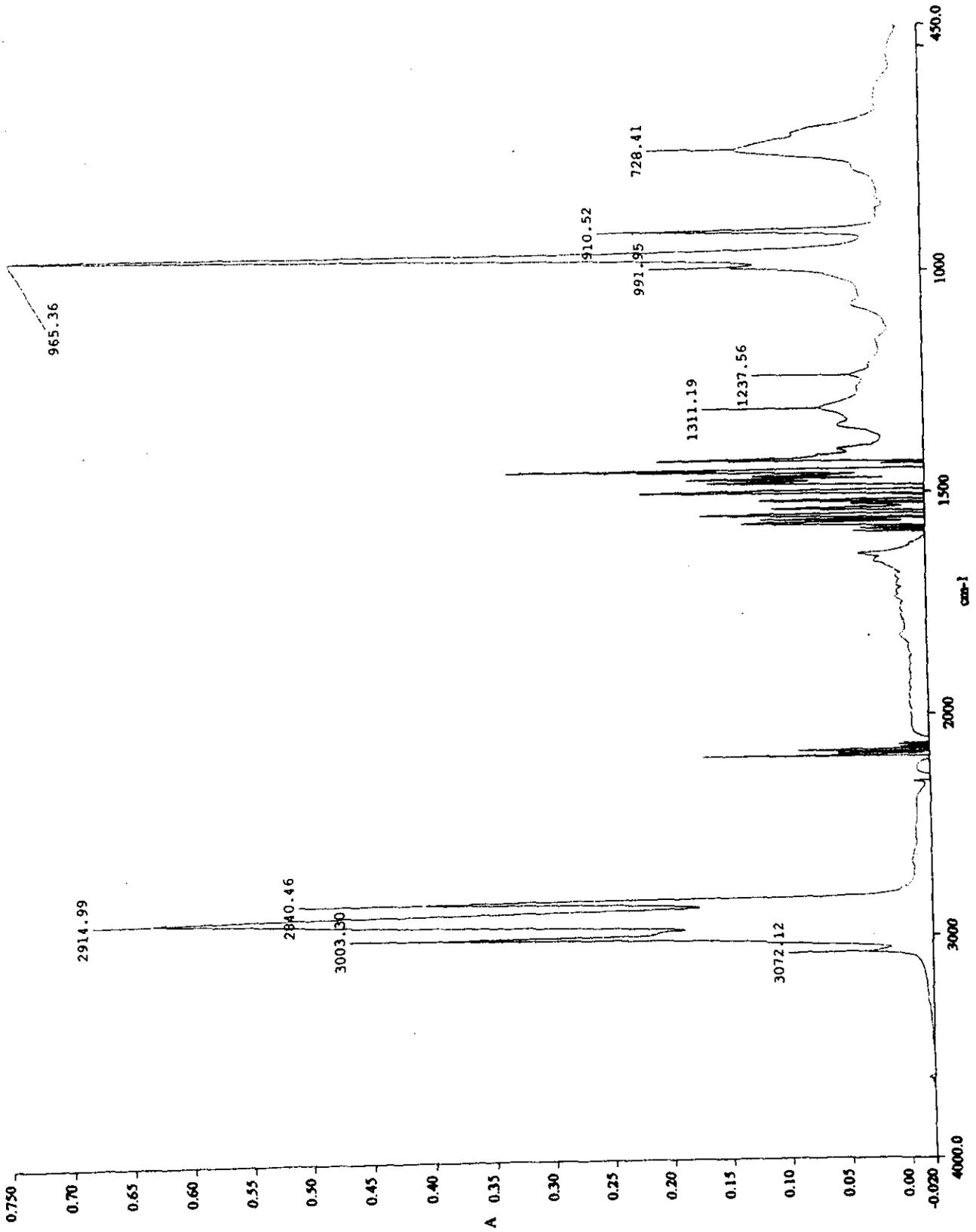


a:\spectra\1801.sp

F-1801 (1200 cm⁻¹, 450 cm⁻¹)

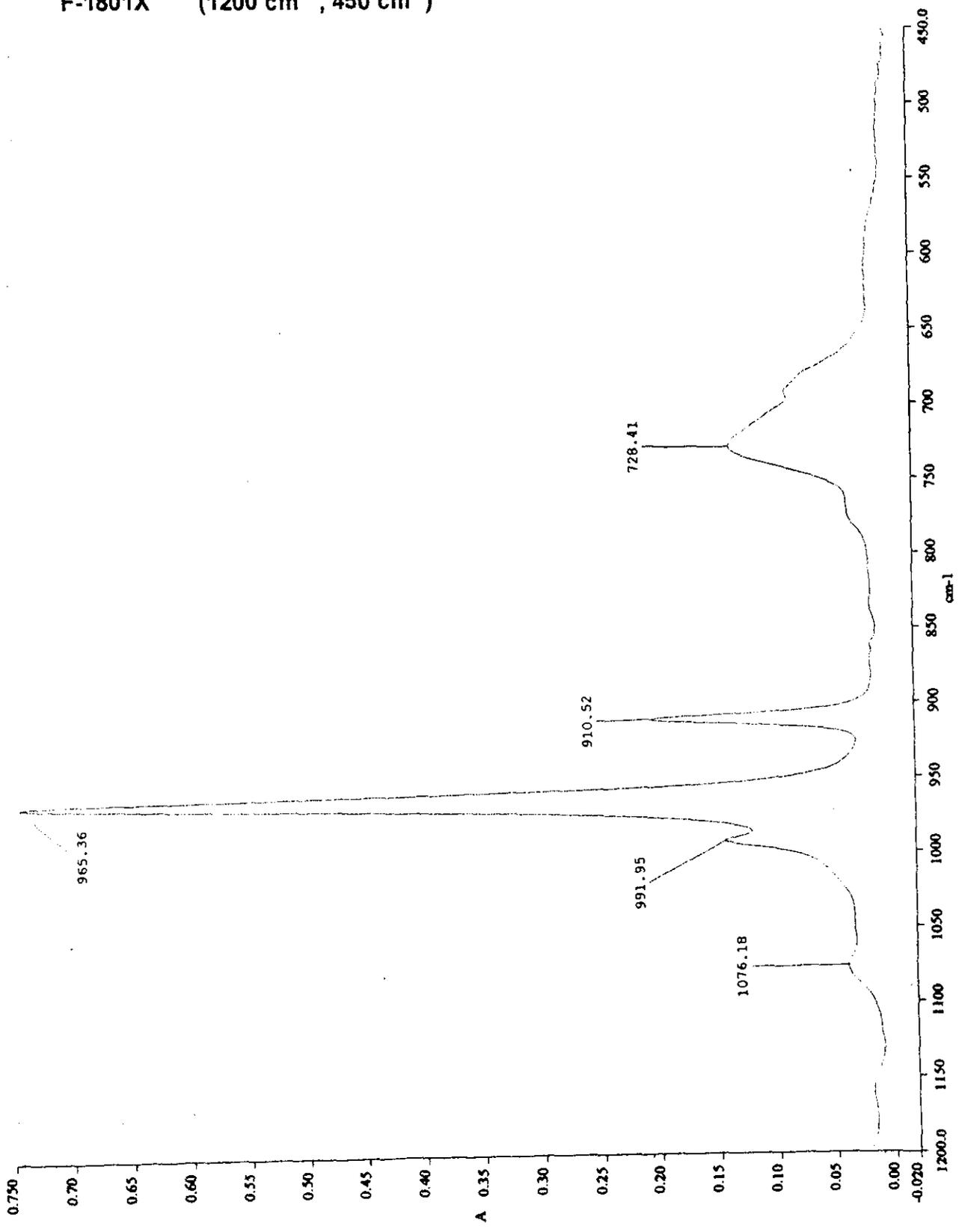


F-1801X Espectro completo



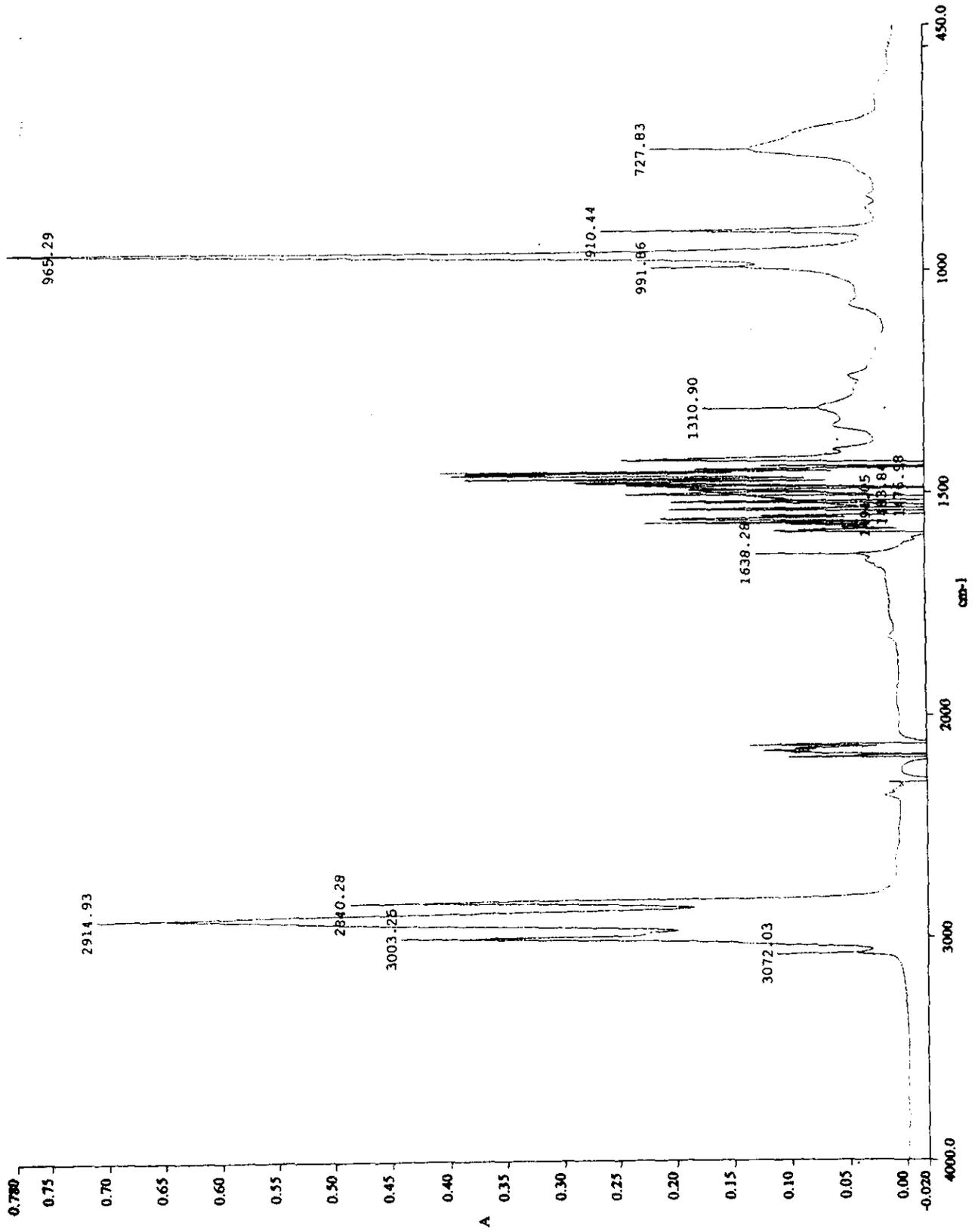
a:\espectra\1801-x.sp

F-1801X (1200 cm⁻¹, 450 cm⁻¹)



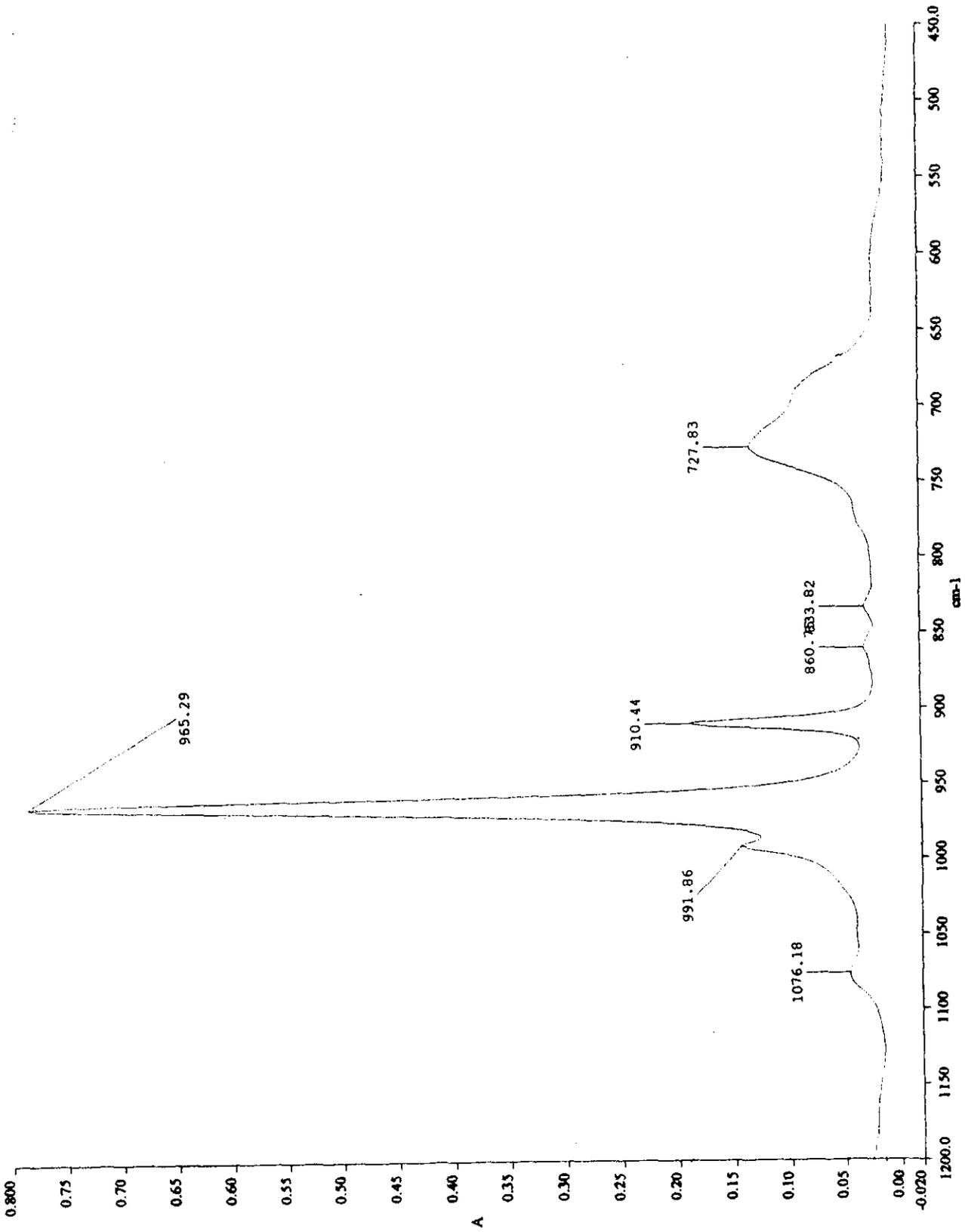
a:\espectra\1801-x.sp

F-3602 Espectro completo



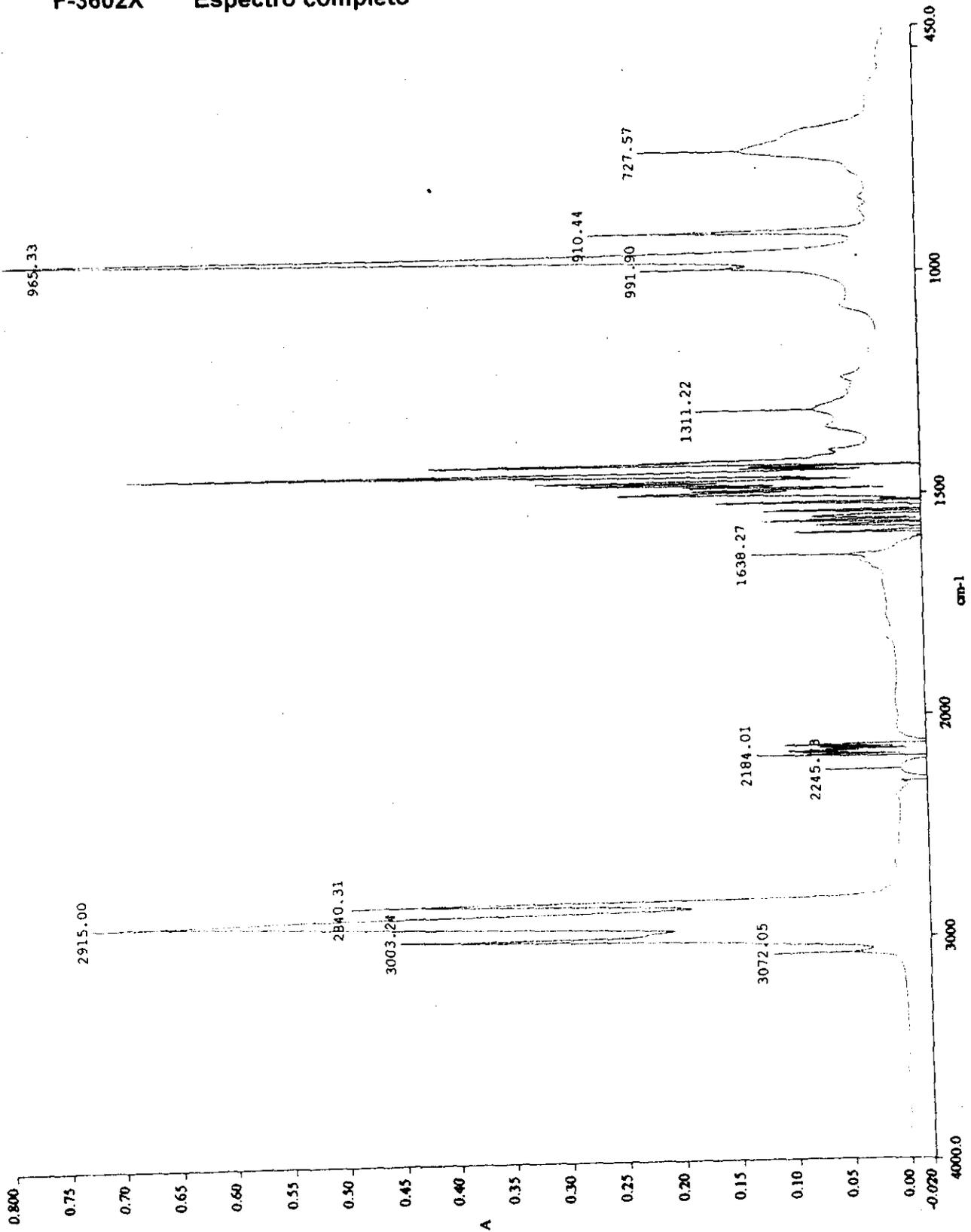
a:\spectra\F3602.sp

F-3602 (1200 cm⁻¹, 450 cm⁻¹)



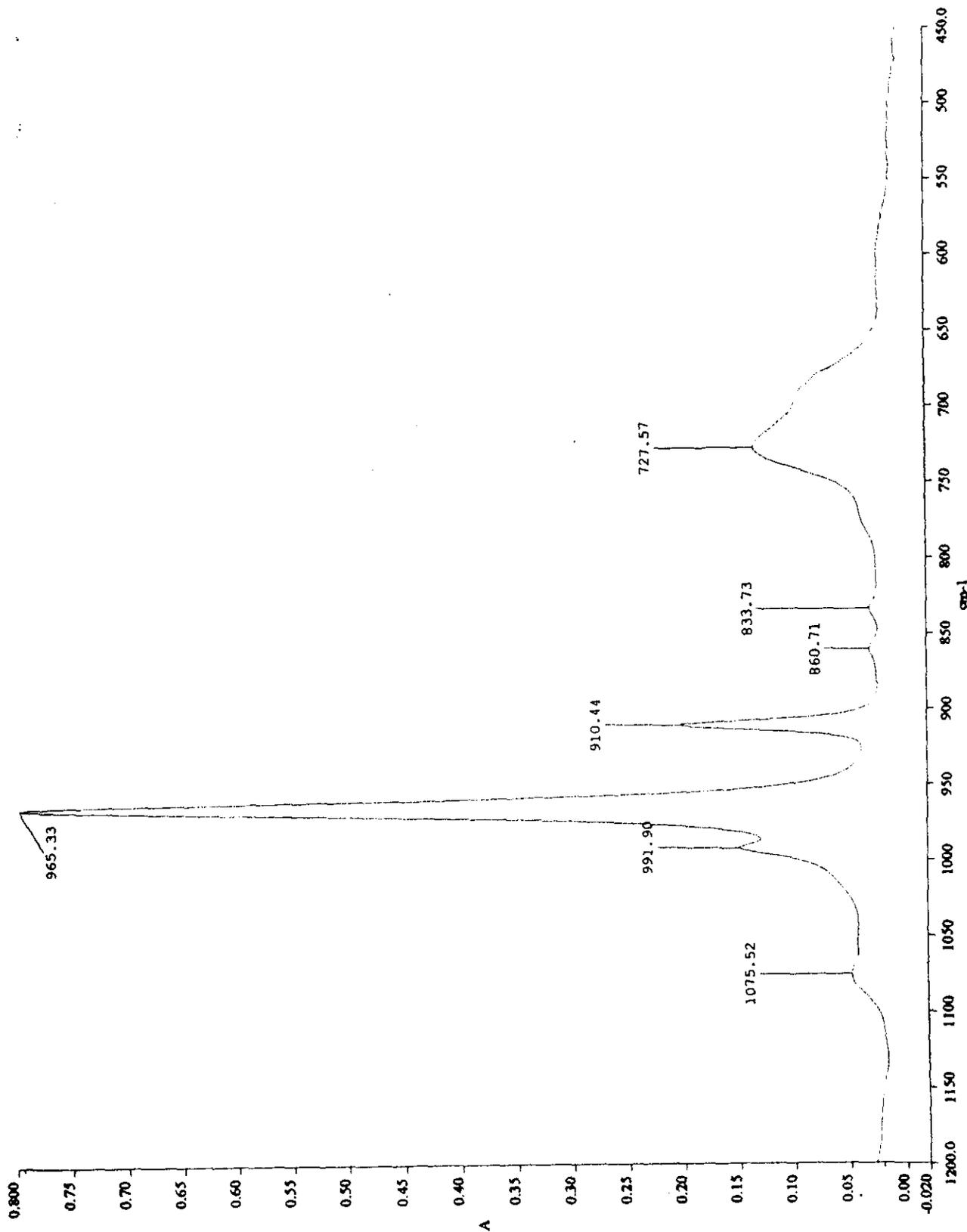
a:\spectra\3602.ap

F-3602X Espectro completo



a:\espectra\3602-x.sp

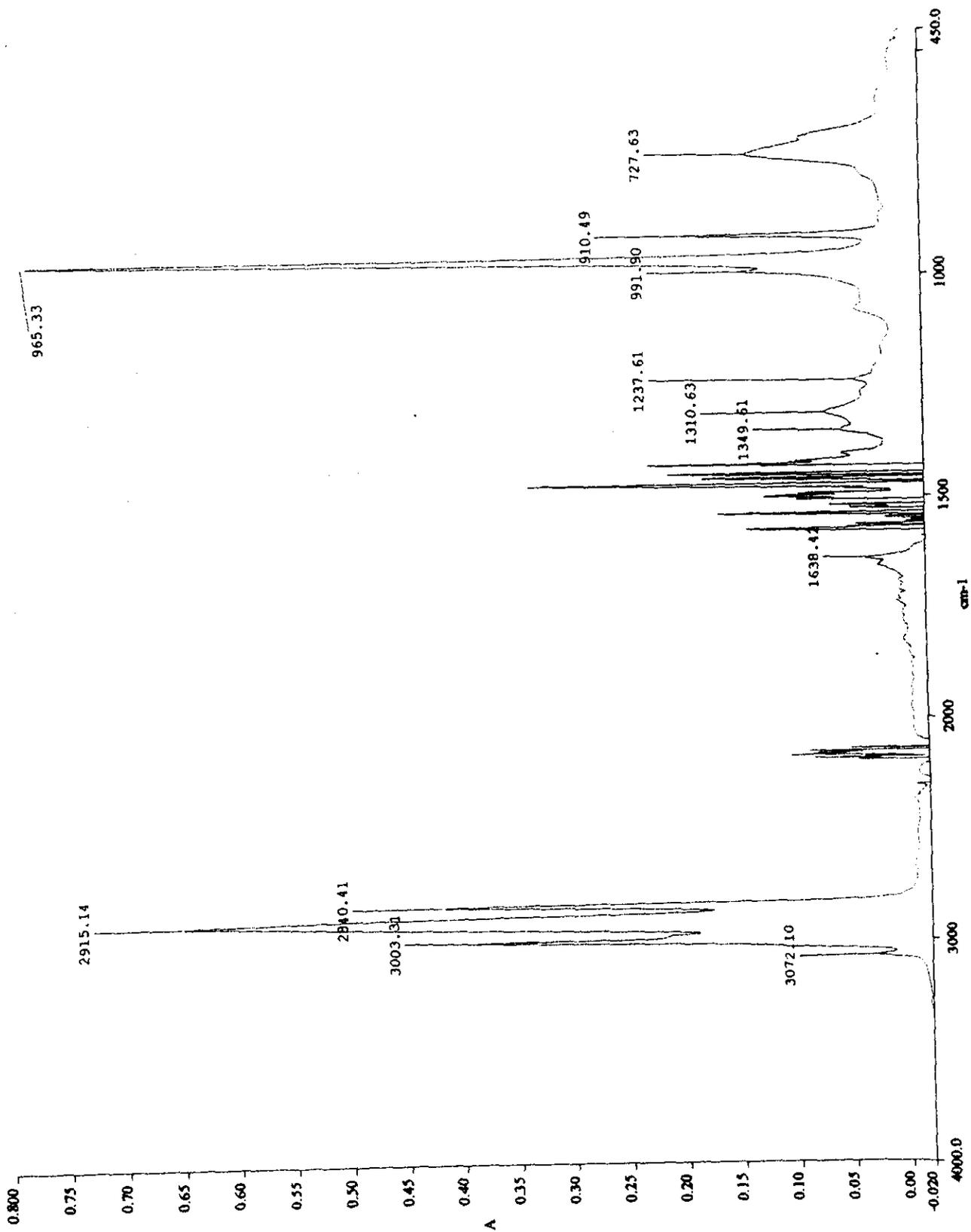
F-3602X (1200 cm⁻¹, 450 cm⁻¹)



a:\spectra\3602-x.sp

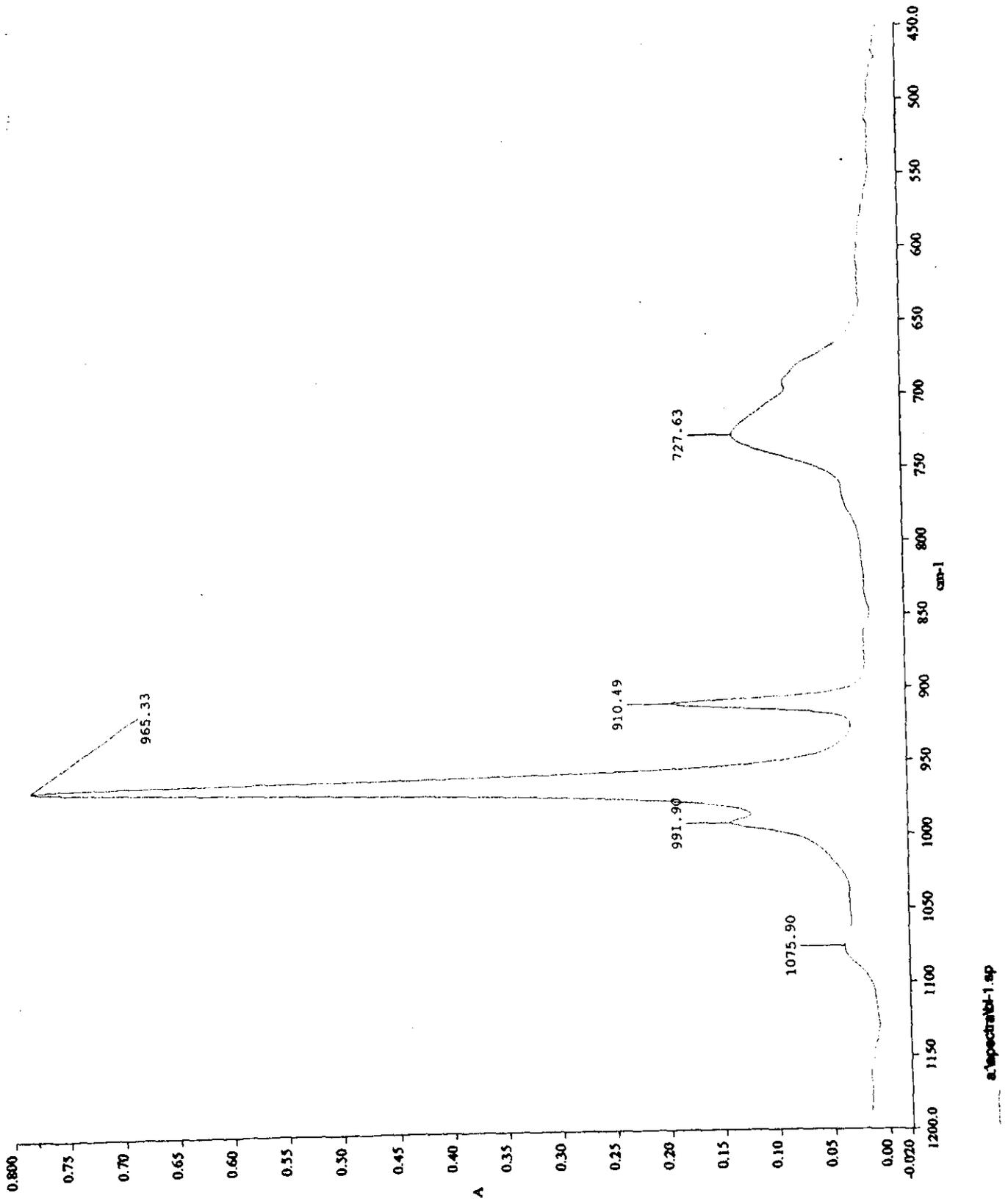
POLIBUTADIENO

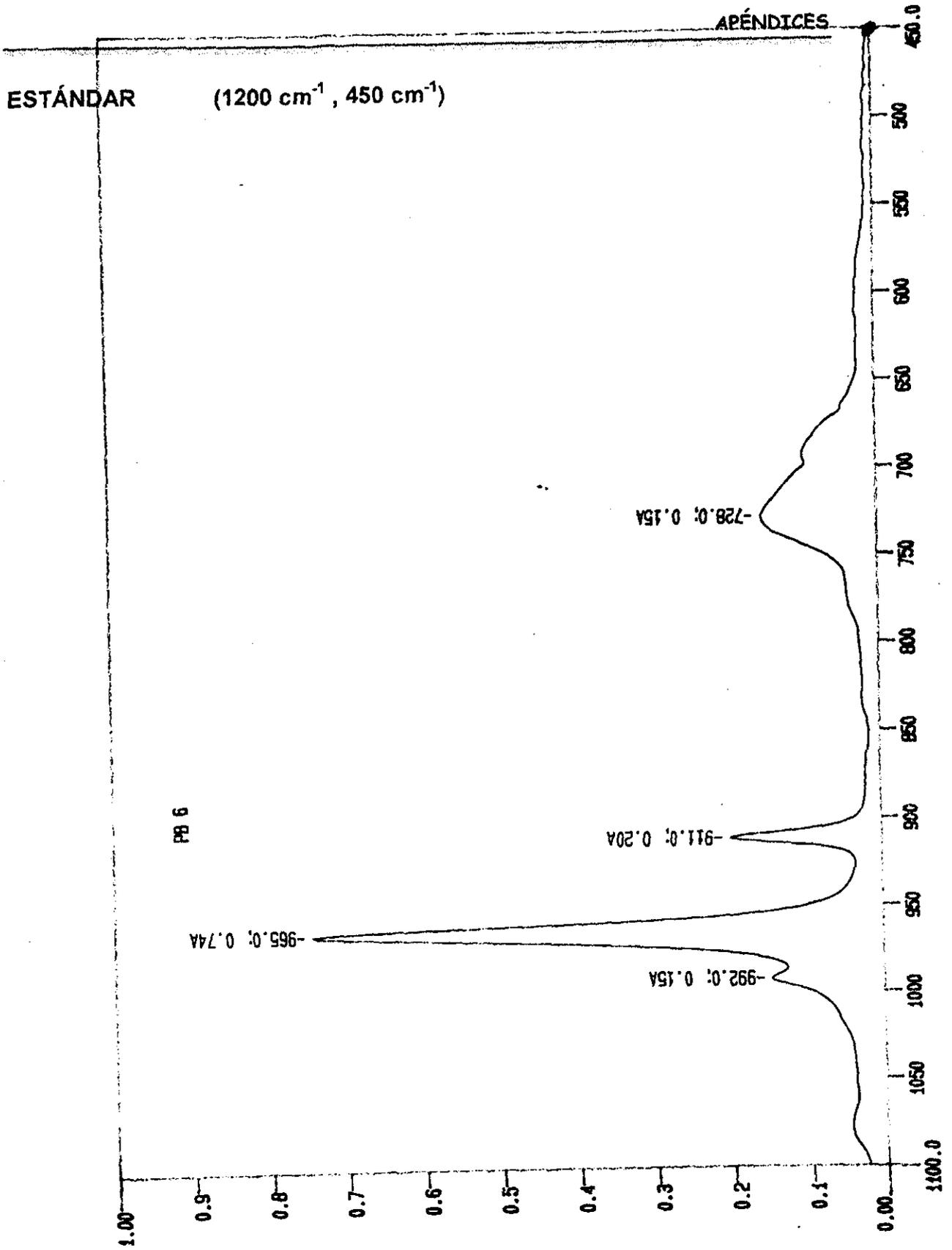
Espectro completo



a:\spectra\bt-1.sp

POLIBUTADIENO (1200 cm⁻¹, 450 cm⁻¹)





CM-1